

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年6月26日 (26.06.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/075786 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 11/00 (2006.01) B42D 15/10 (2006.01)  
B41M 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/075047
- (22) 国際出願日: 2007年12月19日 (19.12.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2006-341531  
2006年12月19日 (19.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 Tokyo (JP). 東京インキ株式会社 (TOKYO PRINTING INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140012 東京都北区田端新町2丁目7番15号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 若杉 久 (WAKA-SUGI, Hisashi) [JP/JP]; 〒3480016 埼玉県羽生市大沼2丁目50番 東京インキ株式会社内 Saitama (JP). 高崎 富士男 (TAKASAKI, Fujio) [JP/JP]; 〒3480016 埼玉県羽生市大沼2丁目50番 東京インキ株式会社内 Saitama (JP). 半田 和博 (HANDA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒3480016 埼玉県羽生市大沼2丁目50番 東京インキ株式会社内 Saitama (JP). 宮内 雅浩 (MIYAUCHI, Masahiro) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中村 静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒1100016 東京都台東区台東2丁目24番10号 エスティビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: INK FOR SCRATCH COLORING AND SHEET WITH INVISIBLE INFORMATION PRINTED

(54) 発明の名称: スクラッチ発色用インキおよび不可視情報印刷シート

(57) Abstract: An ink for scratch coloring characterized by containing an electron-donating colorless or hypochromic dye precursor, an electron-accepting developer and a varnish and having an indwelling solid particle component of 0.3 to 25 μm average particle diameter; an ink for scratch coloring comprising an electron-donating colorless or hypochromic dye precursor, an electron-accepting developer and a varnish, wherein an azaphthalide compound is used as the dye precursor; and a sheet with invisible information printed, produced by printing an invisible information on a support with the use of the above inks for scratch coloring. The above inks for scratch coloring realize easy visualization of invisible information by nail rubbing despite impossibility of coloring of parts with invisible information printed by rubbing in ordinary handling. The inks for scratch coloring realize high color density and avoid turnings formation at the visualization of invisible information.

(57) 要約: 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顕色剤およびワニスを含み、内在する固体粒子成分の平均粒径が0.3~25 μmであることを特徴とするスクラッチ発色用インキおよび電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顕色剤およびワニスを含み、染料前駆体としてアザフタリド化合物を用いたスクラッチ発色用インキ、並びにこれらのスクラッチ発色用インキによって不可視情報が支持体上に印刷されてなる不可視情報印刷シートが開示されている。前記スクラッチ発色用インキは、不可視情報印刷部分が通常の取り扱い時の擦れでは発色しにくいにもかかわらず、爪で擦ることで不可視情報の可視化が容易に行え、発色濃度が高く、不可視情報を可視化する際に削りカスの発生が無い。

WO 2008/075786 A1

## 明細書

## スクラッチ発色用インキおよび不可視情報印刷シート

## 技術分野

- 5 本発明は、予め形成された不可視情報を外部からの摩擦により発色させることで可視化するスクラッチ発色用インキおよびそれを用いた不可視情報印刷シートに関するものである。

## 背景技術

- 10 従来、くじ等に用いられる不可視情報印刷シートとして、当落を示す文字、数字、図柄等の情報を紙などのシートに印刷し、さらに隠蔽層で覆うことで情報を不可視の状態としたものが一般的に用いられていた。具体的には、紙等のシートに可視情報等を印刷し、さらに不可視化すべき情報を印刷した後、不可視化すべき情報を覆うように剥離剤層を設け、その上に
- 15 隠蔽性の銀色等の隠蔽インキ層を設けたものを挙げることができ、硬貨等により剥離剤層を削り取ることで不可視情報が現れるようにしている。このような不可視情報印刷シートとして、可視情報が印刷された面に隠蔽インキ層や金属蒸着層などの隠蔽層を設けたものと、反対面に設けたものがあり、後者の不可視情報印刷シートは、支持体が透明であることが前提
- 20 条件となる（特開平8-150796号公報）。

また、支持体上に電子受容性顕色剤により不可視化すべき情報を印刷し、それを覆うように電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体内包カプセルを分散したスクラッチ層を設けた印刷体が提案されている（特開平10-16386号公報）。

- 25 しかし、隠蔽インキ層などの隠蔽層を用いた不可視情報印刷シートは、隠蔽層を取り除く際に発生する削りカスがゴミになってしまう欠点があり、

5 使用される用途や場所が限定される。また、不可視化すべき情報を隠蔽するために隠蔽インキ層の厚さを大きくする必要から擦れや堅い尖ったものとの接触により隠蔽インキ層が剥がれやすい欠点がある。さらに隠蔽インキの色は暗色や金属光沢であり、暗い感じや特異な外観になりやすくデザイン上の問題となりやすい。

10 一方、電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体内包カプセルと電子受容性顕色剤を用いた不可視情報印刷シートは、電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体内包カプセルが加工工程や取り扱い時の擦れによって破壊されることにより、汚れが発生したり不可視情報が可視化されやすいという問題がある。また、擦れによらずとも、筆圧程度の圧力によりその部分が発色してしまうという問題がある。さらに、元々は、スクラッチを念頭に置いていない複写紙技術の転用であるため、不注意により強い力でこすった場合には、情報印刷部分まで削られてしまう恐れがある。不可視情報印刷シートという用途においては、不可視情報を早く知ろうと扱いが  
15 荒くなりがちであるため、不可視情報印刷シートとして適当であるとはいえない難かった。

20 また、硬貨を構成する金属材料よりも硬度の高い顔料（二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム等）を主成分として含むインキを用いて、支持体上に文字・図柄を印刷し、この上を硬貨で擦ることにより、金属材料が削り取られて可視化されるものもある（特公平6-78039号公報）。

25 しかしながら、硬貨等の道具が必要で不便であり、幼い子供に硬貨を使用させることは、誤って飲み込んでしまったり、手が汚れてしまう等、安全面、衛生面からも望ましくない。多くの用途において、使用者が成人であっても、周囲に子供や高齢者が居て手を出す状況が想定出来るにもかかわらず、配慮がされていない状況にある。また、この方法では、可視化時における印刷情報の発色濃度が低く、ようやく視認できる程度の発色濃度

しか得られない。

以上の欠点、特に削りカス問題は、ワニス中に電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体と電子受容性顕色剤とをいずれも固体粒子として含有するインキおよびそれを印刷した不可視情報印刷シートにより解決された。

- 5   しかし、不可視情報印刷シートには、なお更に高度の要望が続々と出てくるのが現状である（特開2006-199887号公報）。

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

- 10   本発明は、不可視情報印刷部分が通常の取り扱い時の擦れでは発色しにくいにもかかわらず、爪で擦ることによって不可視情報の可視化が容易に行え、発色濃度が高く、不可視情報を可視化する際に削りカスの発生が無く、不可視情報を印刷した部分をスクラッチ発色せずに視認することが極めて困難なスクラッチ発色用インキおよびそれを用いた不可視情報印刷シートを
- 15   提供することを目的とするものである。

##### 課題を解決するための手段

- 20   本発明者等が鋭意検討したところ、電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顕色剤およびワニスを含み、内在する固体粒子成分の平均粒径が所定範囲内にあるスクラッチ発色用インキにより、および電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顕色剤およびワニスを含み、電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体としてアザフタリド化合物を用いてなるスクラッチ発色用インキにより、上記課題を解決し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

- 25   すなわち、本発明は、

(1) 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顕色剤お

よびワニスを含み、内在する固体粒子成分の平均粒径が $0.3 \sim 25 \mu\text{m}$ であることを特徴とするスクラッチ発色用インキ、

(2) さらに顔料を含む上記(1)に記載のスクラッチ発色用インキ、

5 (3) 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体と電子受容性顕色剤の含有質量比が $1 : 0.5 \sim 1 : 5$ である上記(1)または(2)に記載のスクラッチ発色用インキ、

(4) 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体がキサントン系化合物を含み、電子受容性顕色剤がジフェニルスルホン系化合物を含むものである上記(1)～(3)のいずれかに記載のスクラッチ発色用インキ、

10 (5) 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顕色剤及びワニスを含み、電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体としてアザフタリド化合物を含むことを特徴とするスクラッチ発色用インキ、

(6) 電子受容性顕色剤がジフェニルスルホン系化合物を含むものである上記(5)に記載のスクラッチ発色用インキ、

15 (7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のスクラッチ発色用インキによって不可視情報が支持体上に印刷されてなることを特徴とする不可視情報印刷シート、

(8) 不可視情報がインキ膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ 以下で印刷されてなる上記(7)に記載の不可視情報印刷シート、

20 (9) 支持体表面における非印刷部分の光沢度に対する印刷部分の光沢度の比がJIS-K5701-1による60度鏡面光沢度の比で $65\% \sim 150\%$ である上記(7)または上記(8)に記載の不可視情報印刷シート、

(10) 支持体表面における非印刷部分の光沢度に対する印刷部分の光沢度の比がJIS-K5701-1による75度鏡面光沢度の比で $44\% \sim 105\%$ である上記(7)～(9)のいずれかに記載の不可視情報印刷シート、および

(11) 不可視情報がオフセット印刷により印刷されてなる上記(7)～(10)のいずれかに記載の不可視情報印刷シートを提供するものである。

## 5 発明の効果

本発明によれば、不可視情報印刷部分が通常の取り扱い時の擦れ、熱、静的圧力、水分付着等によっては発色しにくいにもかかわらず、爪で擦ることで不可視情報の可視化が容易に行え、発色濃度が高く、不可視情報を可視化する際に削りカスの発生が無く、不可視情報を印刷した部分をスクラッチ発色せずに視認することが極めて困難なスクラッチ発色用インキおよびそれを用いた不可視情報印刷シートを提供することができる。

また、電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体として、アザフタリド化合物を用いた場合の不可視情報印刷シートは、スクラッチ発色前に長時間光にさらされたり、高温条件下においた後でも発色が良好であり、かつスクラッチ発色前に不可視情報を視認することがなお困難という予想外の効果をももたらす。

### 発明を実施するための最良の形態

先ず、本発明のスクラッチ発色用インキについて説明するが、特に、以下において、上記(1)～(4)に記載のスクラッチ発色用インキを「スクラッチ発色用インキ(A)」、上記(5)～(6)に記載のスクラッチ発色用インキを「スクラッチ発色用インキ(B)」と指称し、両者を含めて「スクラッチ発色用インキ」と指称する。

本発明のスクラッチ発色用インキ(A)は、電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体(以下、単に染料前駆体と呼ぶ。)、電子受容性顔色剤(以下、単に顔色剤と呼ぶ。)およびワニスを含み、内在する固体粒子成分の平

均粒径が0.3～25 μmであることを特徴とするものである。なお、以下、固体粒子成分とは、染料前駆体、顔色剤、必要に応じて用いる顔料等、インキ中に固体粒子として存在する成分を意味する。

5 また本発明のスクラッチ発色用インキ（B）は、染料前駆体、顔色剤およびワニスを含み、染料前駆体としてアザフタリド化合物を用いることを特徴とするものである。

10 本発明のスクラッチ発色用インキ（A）に用いられる染料前駆体は、酸により発色する物質であれば特に限定されないが、通常取り扱い時における擦れ等によるインキ着色を防止するためには、結晶質のものを用いることが好ましい。また、通常取り扱い時におけるインキ着色防止のため、融点も高い方が好ましく、融点160℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましく、220℃以上であることがさらに好ましい。インキが着色するとそれを用いた印刷シートの印刷部もその程度に応じて不可視性が低下することになる。

15 染料前駆体の具体例としては、

（1）トリアリールメタン系化合物：3，3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド（クリスタルバイオレットラクトン）、3，3-ビス（p-ジエチルアミノフェニル）-6-ジエチルアミノフタリド（エチルバイオレットラクトン）、3，3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）フタリド（マラカイトグリーンラクトン）、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1，2-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-フェニルインドール-3-イル）フタリド、3，3-ビス（1，2-ジメチルインドール-3-イル）-5-ジメチルアミノフタリド、3，3-ビス（1，2-ジメチルインドール-3-イル）-6-ジメチルアミ

20

25

ノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド  
 5 等、

(2) ジフェニルメタン系化合物：4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等、

(3) キサンテン系化合物：ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N

10  
 15  
 20  
 25

ーエチルーNーテトラヒドロフルフリル) アミノー6ーメチルー7ーアニ  
 リノフルオラン、3ージエチルアミノー6ークロロー7ーアニリノフルオ  
 ラン等、

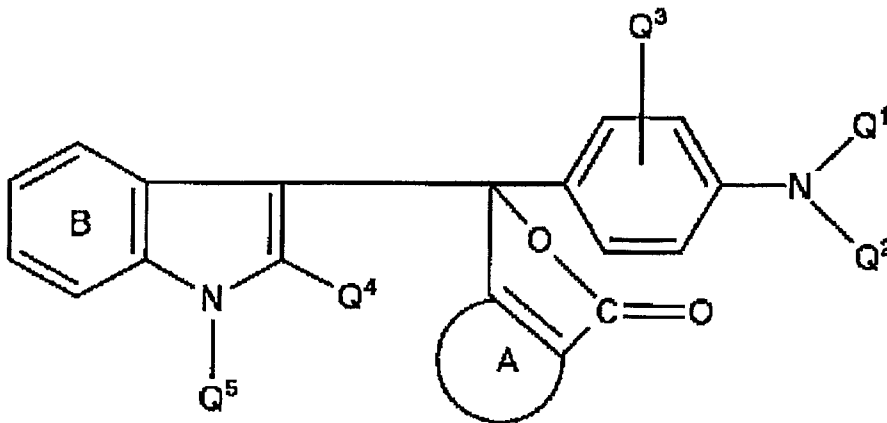
(4) チアジン系化合物：ベンゾイルロイコメチレンブルー、pーニト  
 5 ロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

(5) スピロ系化合物：3ーメチルスピロジナフトピラン、3ーエチル  
 スピロジナフトピラン、3, 3'ージクロロスピロジナフトピラン、3ー  
 ベンジルスピロジナフトピラン、3ーメチルナフトー(3ーメトキシベン  
 10 ズ)スピロピラン、3ープロピルスピロベンゾピラン等から選ばれる1種  
 以上を挙げるることができる。

また、スクラッチ発色用インキ(A)の変色防止性や発色感度を考慮し  
 た場合、キサンテン系化合物を用いることが好ましい。

本発明のスクラッチ発色用インキ(B)において染料前駆体として用い  
 られるアザフタリド化合物は、一般式(1)であらわされる。

15 【化1】



一般式(1)

但し、一般式(1)において、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>は水素原子、ハロゲン原子、ア

ルキル基、アリル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基またはシクロアルキル基を表す。Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>の炭素-炭素結合に2価の原子が挿入されていてもよい。Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>がアルキル基、アルコキシ基の場合にその一部が環化していてもよい。また、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>が結合して環をなしていてもよい。Q<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ニトロ基、アリル基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基またはシクロアルキル基を表す。Q<sup>3</sup>の炭素-炭素結合に2価の原子が挿入されていてもよい。Q<sup>3</sup>がアルキル基、アルコキシ基の場合にその一部が環化していてもよい。Q<sup>4</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはフェニル基、Q<sup>5</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはフェニル基を表す。環Aは含窒素芳香環を表し、ベンゼン核Bは無置換（置換基が水素原子のみ）、あるいはハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルアミノ基によって置換されたベンゼン核を表す。なお、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>、Q<sup>4</sup>あるいはQ<sup>5</sup>で表される官能基がアルキル基など含炭素基である場合、その炭素数は1以上8以下であり、不可視性の点で好ましくは炭素数1以上2以下である。また、ベンゼン核Bについては、やはり不可視性の点で、無置換が好ましい。環Aで表される含窒素芳香環は、保存性の点で、ピリジン環がより好ましい。

上記一般式(1)であらわされるアザフタリド化合物の具体例を以下、列挙する。以下の1種を用いても2種以上を併用してもよい。なお、本発明は以下の具体例に限定されない。

3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-アミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-メチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-エチルアミノフェニル)

- 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジメチルアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、  
 5        3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジプロピルアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジブチルアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジペンチルアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジヘキシルアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジヒドロキシアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジクロロアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジブromoアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジアリルアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジヒドロキシアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジメトキシアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジエトキシアミノフェニル ) - 4 - アザフタリド、 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 3 - ( 2 - エトキシ - 4 - ジシクロヘキシルアミノフェニル ) - 4 - ア

- ザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3  
 - (2 - エトキシ - 4 - ジメチルエトキシアミノフェニル) - 4 - アザフ  
 タリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2  
 - エトキシ - 4 - ジエチルエトキシアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、  
 5 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エト  
 キシ - 4 - ジエチルブトキシアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 -  
 (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ  
 - 4 - ジメチルシクロヘキサアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 -  
 (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ  
 10 - 4 - ジメトキシシクロヘキサシルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、  
 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エト  
 キシ - 4 - ピロリジルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、  
 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (3 - エ  
 トキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 -  
 15 エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2, 3 - ジエトキシ  
 - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル  
 - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (4 - ジエチルアミノフェニ  
 ル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3  
 - イル) - 3 - (2 - クロロ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザ  
 20 フタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 -  
 (2 - ブロモ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 -  
 (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (3 - クロロ -  
 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル -  
 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (3 - ブロモ - 4 - ジエチルア  
 25 ミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 - メチルイン  
 ドール - 3 - イル) - 3 - (2 - メチル - 4 - ジエチルアミノフェニル)

- 5 - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エチル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - プロピル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (3 - メチル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - ニトロ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - アリル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - シアノ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - シクロヘキシルエトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - メチルエトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - シクロヘキシルエチル - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、  
 20 3 - (2 - エチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - クロロインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - ブロモインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、3 - (1 - エチル - 2 - エチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフ

- タリド、 3 - (1 - エチル - 2 - プロピルインドール - 3 - イル) - 3 -  
 (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 -  
 (1 - エチル - 2 - メトキシインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エト  
 キシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エ  
 5 チル - 2 - エトキシインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 -  
 ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - エチル - 2 -  
 フェニルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルア  
 ミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (2 - メチルインドール - 3 -  
 イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザ  
 10 フタリド、 3 - (1 - クロロ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 -  
 (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 -  
 (1 - ブロモ - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ  
 シ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - メチ  
 ル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエ  
 15 チルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - プロピル - 2 - メ  
 チルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノ  
 フェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - ブチル - 2 - メチルインド  
 ル - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) -  
 4 - アザフタリド、 3 - (1 - ペンチル - 2 - メチルインドール - 3 - イ  
 20 ル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフ  
 タリド、 3 - (1 - ヘキシル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 -  
 (2 - エトキシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 -  
 (1 - オクチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エト  
 キシ - 4 - ジエチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - ノ  
 25 ニル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 3 - (2 - エトキシ - 4 - ジ  
 エチルアミノフェニル) - 4 - アザフタリド、 3 - (1 - メトキシ - 2 -

- メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 4-アザフタリド、3 - (1-エトキシ-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 4-アザフタリド、3 - (1-フェニル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 4-アザフタリド、
- 5 3 - (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 4, 7-ジアザフタリド、3 - (1-メチル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-ブチル-2-インドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-ペンチル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-ヘキシル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-ヘプチル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-ノニル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 7-アザフタリド、3 - (1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) - 4, 7-ジアザフタリド、
- 10 3 - (1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラクロロ-2-メチルインド
- 15
- 20
- 25

- ール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)  
 - 4-アザフタリド、3 - (1-エチル-4-ニトロ-2-メチルインド  
 ール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)  
 - 4-アザフタリド、3 - (1-エチル-4-メトキシ-2-メチルイン  
 5 ドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)  
 - 4-アザフタリド、3 - (1-エチル-4-メチルアミノ-2-メチル  
 インドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェ  
 ニル) - 4-アザフタリド、3 - (1-エチル-4-メチル-2-メチル  
 インドール-3-イル) - 3 - (2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェ  
 10 ニル) - 4-アザフタリド。

本発明のスクラッチ発色用インキ(A)、(B)に用いられる顕色剤は、  
 酸性物質であれば、特に制限されることはなく、例えば、フェノール誘導  
 体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N' -ジアリールチオ尿素誘導体、ア  
 リールスルホニル尿素誘導体、スルホンアミド誘導体、有機化合物の亜鉛  
 15 塩などの多価金属塩、ベンゼンスルホンアミド誘導体等から選ばれる1種  
 以上を挙げるることができる。

ただし、通常取り扱い時における擦れ等によるインキ着色を防止する  
 ためには、結晶質のものを用いるのが好ましい。また、通常取り扱い時  
 におけるインキ着色を防止するためには融点も高い方が好ましく、融点が  
 20 140℃以上であることが好ましく、170℃以上であることがより好ま  
 しく、200℃以上であることがさらに好ましい。インキが着色するとそ  
 れを用いた印刷シートの印刷部もその程度に応じて不可視性が低下するこ  
 とになる。

顕色剤の具体例としては、

- 25 4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシ  
 ジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニル

スルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、  
 4-ヒドロキシ-4'-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリ  
 ル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3,4-ジヒドロキシ-4'-  
 メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルス  
 5 ルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンゼンスルホニルオキシジフェニルス  
 ルホン、2,4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール等のジフェニル  
 スルホン系化合物から選ばれる1種以上を挙げる事ができ、

その他の具体例としては、p-フェニルフェノール、p-ヒドロキシア  
 セトフェノン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,  
 10 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(4-ヒド  
 ロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シ  
 クロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,  
 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(4-ヒド  
 ロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2,2-ビス(3-クロロ-4  
 15 -ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニ  
 ル)-1-フェニルエタン、1,3-ジ-[2-(4-ヒドロキシフェニ  
 ル)-2-プロピル]ベンゼン、1,3-ジ-[2-(3,4-ジヒドロ  
 キシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、1,4-ジ-[2-(4-ヒ  
 ドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、4,4'-ヒドロキシジ  
 20 フェニルエーテル、

3,3'-ジクロロ-4,4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、2,  
 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2,2-ビス(4-ヒ  
 ドロキシフェニル)酢酸ブチル、4,4'-チオビス(2-t-ブチル-  
 5-メチルフェノール)、

25 N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-  
 ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2,4-ジ

ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N-(2, 4-ジヒドロ  
 キシフェニル) -p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナ  
 フチル) ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナフチル) -p  
 5 トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -1-ナフ  
 タレンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -2-ナフタレ  
 ンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナフチル) -1-ナフタレンス  
 ルホンアミド、N-(2-ヒドロキシナフチル) -2-ナフタレンスルホ  
 ンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -p-クロロベンゼンスルホ  
 ンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -p-メトキシベンゼンスル  
 10 ホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -p-アリルベンゼンスル  
 ホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -p-フェニルベンゼンス  
 ルホンアミド、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシフェニルアミノスルホニ  
 ル) ジフェニルメタン、N-(2-ヒドロキシフェニル) -N-メチルベ  
 ンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -N-メチル-  
 15 p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル) -N-ベ  
 ンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)  
 -N-アリル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェ  
 ニル) -N-フェニルベンゼンスルホンアミド、

4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、  
 20 4-ヒドロキシ安息香酸メチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、  
 N, N'-ジフェニルチオ尿素、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェ  
 ニルスルホニル) ウレイド) ジフェニルメタン、N-(4-メチルフェニ  
 ルスルホニル) -N'-フェニル尿素、サリチルアニリド、5-クロロサ  
 リチルアニリド、サリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル  
 25 酸、3, 5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、4-[2'-(4-メ  
 トキシフェノキシ) エチルオキシ] サリチル酸、3-(オクチルオキシカ

ルボニルアミノ) サリチル酸あるいはこれらサリチル酸誘導体の金属塩、  
N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-  
5 ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシ  
フェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェ  
ニル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)  
-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)ベンゼ  
10 ンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-1-ナフタレンス  
ルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-2-ナフタレンスル  
ホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンア  
ミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-  
15 ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒ  
ドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミドなどから選ばれる1  
種以上を挙げるることができる。特にスクラッチ発色用インキの変色防止性  
や発色感度を考慮した場合、ジフェニルスルホン系化合物を用いることが  
20 好ましい。また、染料前駆体として、アザフタリド化合物を用いる場合、  
顔色剤としてジフェニルスルホン系化合物を用いることによる好ましい効  
果は顕著となる。

本発明のスクラッチ発色用インキ(A)、(B)に使用されるワニスは、  
バインダー樹脂を含むものであって、必要に応じて油、溶剤、ドライヤー  
25 等を含むものである。ワニスは、印刷層を構成するマトリックス成分とな  
るものであるので、インキから固体粒子成分を除いたものがワニスである  
ともいえる。

なお、本明細書においては、スクラッチ発色用インキ中に含まれるもの  
をワニスと呼ぶものとし、スクラッチ発色用インキ作製前のものをワニス  
25 ベースと呼ぶこととする。

ワニスに含まれるバインダー樹脂としては、ロジンなどの天然樹脂、硬

化ロジン、ロジンエステルなどの天然樹脂誘導体、そしてアルキド樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース誘導体、フェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ケトン樹脂、

5 ロジン変性マレイン酸樹脂、オレフィンやジシクロペンタジエン等の不飽和炭化水素を原料とした石油樹脂などの合成樹脂から選ばれる1種以上が挙げられる。バインダー樹脂は、酸価が $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $0 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。バインダー樹脂によっては酸価を測定できないものもあるが、本明細書にお

10 いて、このようなバインダー樹脂は、酸価が $0 \text{ mg KOH/g}$ であるとみなすものとする。バインダー樹脂の酸価が上記範囲内にあれば、スクラッチ発色用インキやそれを用いた不可視情報印刷シートの不可視性がより向上する。

酸価は、ワニスベース或いはスクラッチ発色用インキを対象として測定

15 することもでき、得られた測定結果に基づいて、所望の不可視性が得られるように、適宜ワニスベース或いはスクラッチ発色用インキの酸価を調節することが好ましい。

ワニスベースの酸価は、 $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $0 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $0 \sim 12 \text{ mg KOH/g}$

20  $/g$ であることがさらに好ましい。

スクラッチ発色用インキを対象にして酸価を測定する場合、スクラッチ発色用インキに含まれる顔色剤も酸価測定に用いる $\text{KOH}$ を消費するため、得られた酸価から顔色剤が消費する $\text{KOH}$ 量を差し引くことによりスクラッチ発色用インキの酸価が求められる。

25 スクラッチ発色用インキ(A)、(B)の酸価は、 $0 \sim 25 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $0 \sim 18 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ま

しく、0～10 mg KOH/gであることがさらに好ましい。

5 顕色剤が消費するKOH量は、酸価測定済みのワニスベースに一定量の  
顕色剤を含有させた試料の酸価を測定し、得られた酸価からワニスベース  
の酸価を差し引くことにより求めることができる。簡便法としては、KOH  
を消費しない成分のみを含有した試料の酸価と、この試料に顕色剤を含  
有させた試料の酸価との差を求める方法を挙げるができる。

ワニスが含まみ得る油は、常温で不揮発性の非水液体を意味し、ワニス  
が含まみ得る溶剤は、常温で揮発性の非水液体を意味する。このうち、溶剤は、  
安全面、衛生面、環境面を考慮すると、用いないことが好ましく、用いる  
10 場合も、スクラッチ発色用インキ中、30質量%以下であることが好まし  
く、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であるこ  
とがさらに好ましい。スクラッチ発色用インキに含まれるワニスの溶剤量  
が30質量%を超えると、安全、衛生、環境面に悪影響が出る恐れがある。

ワニスが含まみ得る油としては、アマニ油、菜種油、ヤシ油、オリーブ油、  
15 大豆油、桐油等の植物油、およびこれらを再生処理した植物油、水素添加  
処理した植物油、スピンドル油、マシーン油、モビル油等の鉱物油から選  
ばれる1種以上を挙げることができ、用途により適宜選択されて使用され  
る。

ワニスが含まみ得る溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、  
20 酢酸エチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエ  
チルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、メチルアルコー  
ル、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール等のアルコール系  
溶剤、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、  
エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶剤、パラ  
25 フィン、ナフテン系を主成分とした芳香族成分1%以下の石油系溶剤等  
から選ばれる1種以上を挙げるができる。

ワニスが含まれるドライヤーとしては、例えばナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、オクチル酸コバルト、オクチル酸マンガン等のカルボン酸金属塩から選ばれる1種以上を挙げることができ、上記金属塩を形成する金属の具体例としては、上記コバルト、マンガン以外に、セリウム、銅、ニッケル、バナジウム、クロム、カルシウム、アルミニウム、カドミウム、亜鉛、スズ等を挙げるができる。

本発明のスクラッチ発色用インキ(A)、(B)に、光沢調節や、スクラッチ発色感度およびスクラッチ発色濃度調節などのため、好ましく含有される顔料としては、一般に各種の印刷インキ、塗料、塗工紙等に用いられる顔料が挙げられるが、これらに制限されることはない。例えば、スクラッチ発色用インキを印刷する支持体が通常白色であるため、顔料も通常は白色であることが好ましい。但し、支持体表面の色との兼ね合いで有色顔料を用いてもよい。

顔料の具体例としては、カオリン、ケイソウ土、タルク、焼成カオリン、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、結晶質二酸化ケイ素、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ、アルミナ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー、でんぷん等から選ばれる1種以上の有機顔料を挙げるができる。また、顔料の好ましいモース硬度は、印刷機の磨耗防止の観点から7以下である。

本発明のスクラッチ発色用インキ(A)、(B)は、更に各種の補助剤を含んでもよい。例えば、乾燥促進剤として、上記ワニスの説明で述べたナフテン酸コバルト、オクチル酸マンガン等のカルボン酸金属塩からなるド



- ル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-アミノフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル) -5-*t*-ブチルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-*o*-デシル-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-エチルヘキシル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、メチル-3-(3-*t*-ブチル-5-ベンゾトリアゾリル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート-ポリエチレングリコール (分子量約 300) との縮合物、5-*t*-ブチル-3-(5-クロロベンゾトリアゾリル) -4-ヒドロキシベンゼン-プロピオン酸オクチル、2-(2-ヒドロキシ-3-*sec*-ブチル-5-*t*-ブチルフェニル) -5-*t*-ブチルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホフェニル) ベンゾトリアゾールナトリウム塩、2-(2-ヒドロキシ-4-*tert*-ブチル-5-スルホフェニル) ベンゾトリアゾールナトリウム塩、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(5-メチルベンゾトリアゾリル) フェノール]、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾリル) フェノール]、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6-ベンゾトリアゾリルフェノール]、2, 2'-メチレンビス(4-*t*-ブチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2, 2'-プロピリデンビス(4-メチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2, 2'-イソプロピリデンビス(4-メチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2, 2'-イソプロピリデンビス

ス [4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾリルフェノール]、2, 2'-オクチリデンビス [4-メチル-6-(5-メチルベンゾトリアゾリル)フェノール] 等を挙げることができる。

また、必要に応じて用いられる酸化防止剤としては、ヒンダードアミン

5 類、例えば、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、4, 4'-ブチリデンビス (6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1, 2, 2-テトラキス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) エタン、

10 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 3-トリス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (3-

15 フェニル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (5-フェニル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 3, 3-テトラキス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-シクロヘキシル-4-

20 -ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 5, 5-テトラキス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ペンタン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (5-フェニル-4-ヒ-

25 ドロキシ-2-メチルフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3

ーテトラキス (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)  
 プロパン、2, 2-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-  
 5 ーメチレンビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、  
 2, 2'-エチリデンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4, 4  
 ーチオビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオ  
 ビス (2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス (2  
 -メチルフェノール)、4, 4'-チオビス (2, 6-ジメチルフェノール)、  
 4, 4'-チオビス (2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チ  
 オビス (4-*t*-オクチルフェノール)、2, 2'-チオビス (3-*t*-オ  
 10 クチルフェノール)、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)  
 エチル] 4-[ $\alpha$ ',  $\alpha$ '-ビス (4''-ヒドロキシフェニル) エチル]  
 ベンゼン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)  
 プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)  
 プロパン、トリス (2, 6-ジメチル) -4-*t*-ブチル-3-ヒドロキ  
 15 シベンジル) イソシアヌレートなどが挙げられる。

本発明のスクラッチ発色用インキ (A) において、インキ中に内在する  
 固体粒子成分の平均粒径は0.3~25  $\mu\text{m}$ であり、0.8~20  $\mu\text{m}$ が  
 好ましく、1~10  $\mu\text{m}$ がより好ましい。ここで、平均粒径とは、一次粒  
 子、および/または二次粒子の粒子頻度により度数分布での累計値が5  
 20 0%となるときの粒径を意味する。代表的な測定装置はマイクロトラック  
 装置である。

固体粒子成分の平均粒径を0.3  $\mu\text{m}$ 以上にすることは、通常取り扱い  
 時における擦れ等によるインキ着色を防止する上で好ましい。また、固  
 体粒子成分の平均粒径が25  $\mu\text{m}$ より大きくなると、印刷部がざらついたり、不可視性が低下する恐れがある。

なお、本明細書においては、特に断らない限り、平均粒径とは体積平均

粒径を意味するものとし、上記平均粒径は、粒度分布測定器等で測定することができる。

染料前駆体および／または顔色剤の平均粒径は、0.3  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、0.8  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、1  $\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、1.

- 5 4  $\mu\text{m}$ 以上が一層好ましく、2.0  $\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。染料前駆体および／または顔色剤の平均粒径を0.3  $\mu\text{m}$ 以上にすることは、通常取り扱い時における擦れ等によるインキ着色を防止する上で好ましい。また、染料前駆体および／または顔色剤の平均粒径は25  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、5.
- 10 0  $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。染料前駆体および顔色剤の平均粒径を25  $\mu\text{m}$ 以下にすることは、印刷部の不可視性を得る上で好ましい。平均粒径が25  $\mu\text{m}$ より大きいと、印刷部がざらついたり、不可視性が低下する恐れがある。

染料前駆体および／または顔色剤は、スクラッチ発色用インキの製造前

15 に所望の平均粒径に粉碎または造粒しておくことが好ましいが、スクラッチ発色用インキの製造時に所望粒径になるように粉碎してもよい。あるいは、スクラッチ発色用インキの製造前に染料前駆体および／または顔色剤を所望の平均粒径よりもやや大きな平均粒径まで粉碎または造粒しておき、スクラッチ発色用インキの製造時に所望の平均粒径になるように粉碎して

20 もよい。

- 顔料の平均粒径は、スクラッチ発色用インキを印刷する支持体の光沢度とのバランスを考慮して適宜選定すればよく、平均粒径0.015~5  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.02~5  $\mu\text{m}$ がより好ましく、0.3~1.5  $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。5  $\mu\text{m}$ を超えると、インキ印刷面がザラザラした外観となり、不可視性が得られない（視認できてしまう）場合がある。また、平均
- 25 粒径が0.015  $\mu\text{m}$ 未満の顔料は入手が困難である。

インキの光沢度を低くしたい場合は、インキ中に平均粒径の大きな顔料を添加したり、または顔料の含有比率を高めることで達成することができ、光沢度を高くしたい場合は、逆に顔料の平均粒径を小さくし、顔料の含有比率を低くするか、顔料を配合しないことで達成することができる。

- 5       また、本発明のスクラッチ発色用インキ（B）においても、スクラッチ発色用インキ（A）における、固体粒子成分の好ましい平均粒径、染料前駆体および／または顔料の好ましい平均粒径、顔料の好ましい平均粒径は、スクラッチ発色用インキ（A）におけるのと同様の理由で好ましい実施態様である。平均粒径の定義も同様である。但し、スクラッチ発色用インキ（B）においては平均粒径が好ましい範囲をはずれていても実用性に影響する恐れはより少ない。
- 10

      なお、固体粒子成分の粒径については、上記平均粒径の観点に加え、粒径  $30\ \mu\text{m}$  以上の粗大粒子の存在数も考慮することが好ましい。すなわち、スクラッチ発色用インキ  $1\ \text{g}$  中、粒径  $30\ \mu\text{m}$  以上の粗大粒子の数が  $30000$  個以下であることが好ましく、 $10000$  個以下であることがより好ましく、 $1000$  個以下であることがさらに好ましく、 $100$  個以下であることが特に好ましい。粒径  $30\ \mu\text{m}$  以上の粗大粒子の数が  $30000$  個を超えるとスクラッチ発色用インキをベタ印刷で印刷した場合、印刷部分表面の外観が悪くなり、また、不可視情報が読み取られる恐れもある。

15

- 20       なお、インキ  $1\ \text{g}$  中に粒子  $30000$  個というのは一見多い様であるが、インキ盛り量が  $1$  平方メートル当たり  $1\ \text{g}$  の場合を例に説明すると、 $1$  平方メートルの印刷部中に、 $30000$  個ということであり、 $1$  平方センチメートル当たりなら  $3$  個である。粗大粒子数がスクラッチ発色用インキ  $1\ \text{g}$  中  $30000$  個以下であれば、仮にインキ盛り量を  $1$  平方メートル当たり  $1\ \text{g}$  より多くしても、情報が読み取られる恐れがかなり少なくなる。このため、ベタ印刷面積をより広くすることも可能になる。
- 25

なお、一次粒子であれ二次粒子であれ、上記粒径条件（ $30\ \mu\text{m}$ 以上）の粒子は粗大粒子である。

本発明のスクラッチ発色用インキ（A）において、印刷部分の汚れや発色性を考慮すると、染料前駆体と顔色剤の含有質量比は $1 : 0.5 \sim 1 : 5$ であることが好ましく、 $1 : 1 \sim 1 : 4$ であることがより好ましい。

なお、以上のスクラッチ発色用インキ（A）における好ましい粗大粒子の存在数、あるいは、染料前駆体と顔色剤の好ましい含有質量比は、スクラッチ発色用インキ（B）においても同様の理由により、やはり好ましい態様である。

10 スクラッチ発色用インキ中のワニス含有量は、印刷方法により異なるが、スクラッチ発色用インキの $10 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $20 \sim 85$ 質量%がより好ましく、 $30 \sim 85$ 質量%がさらに好ましく、 $60 \sim 85$ 質量%が特に好ましい。ワニス $10$ 質量%より少ないと各種の印刷不良（印刷時点での汚れなど）が発生しやすく、また、 $90$ 質量%より多いと、スクラッチ発色時の発色濃度の低下を招く恐れがある。

15 上記範囲においては、スクラッチ発色用インキ中にワニスが多量含まれる場合もあり得、このようにワニス量が多い場合は、染料前駆体や顔色剤がワニス中に散在することになるため、発色に不利になると考えられたが、本発明者等が検討したところ、意外にも良好な発色感度や発色濃度が得られることが分った。

顔料の含有量範囲は、発色濃度の観点から定められ、染料前駆体に対し、 $400$ 質量%以下が好ましく、 $200$ 質量%以下がより好ましく、 $100$ 質量%以下がさらに好ましい。顔料の含有量が染料前駆体に対して $400$ 質量%を超えると発色濃度が低下する恐れがある。

25 次に、本発明のスクラッチ発色用インキを製造する方法について説明する。

スクラッチ発色用インキの製造方法は、特に限定されないが、染料前駆体および／または顔料をワニスベース（ワニスベースを主成分とするビヒクル（賦形剤）を含む。以下、同様。）で混練りし、ワニスベース中に染料前駆体および顔料を固体粒子として含有させる方法が好ましい。なお、

5 染料前駆体、顔料および顔料のいずれか1種以上を含むワニスベースを、以下インキベースと呼ぶこととする。

また、染料前駆体と顔料を所定の割合で同時にワニスベースに添加し、混練りすると、染料前駆体が発色してインキの着色を招く恐れがあるため、別々に混練りしてインキベース化した後に、攪拌機等により所定の割合で

10 十分に混ぜ合わせる方が、染料前駆体と顔料の接触等によるインキ着色を低減することができ、印刷部の不可視化には好ましい。

顔料も染料前駆体や顔料の場合と同様に、ワニスベースで混練りし、ワニスベース中に固体粒子として含有させることが好ましい。その際、顔料のみをワニスベースで混練りして顔料を含むインキベースを得てもよく、

15 染料前駆体または顔料と、顔料とを共に混練りしてインキベースを得てもよい。また、染料または顔料と顔料とを共に混練りしてインキベースを得た場合でも、インキ製造時に更に顔料のみを混練りした顔料を含むインキベースを加えてもよい。

ここで、染料前駆体、顔料、顔料の3成分に着目して、改めて、インキベースの分類と組合せを列挙しておく。インキベースの名称末尾の符号

20 a, b, cは含有成分に対応しており、染料前駆体=a、顔料=b、顔料=cである。

染料前駆体と顔料とを含有するインキベース（a b）。

染料前駆体と顔料と顔料とを含有するインキベース（a b c）。

25 染料前駆体を含有するインキベース（a）。

染料前駆体と顔料とを含有するインキベース（a c）。

顕色剤を含有するインキベース (b)。

顕色剤と顔料とを含有するインキベース (b c)。

顔料を含有するインキベース (c)。

スクラッチ発色用インキの製造に際しては、上記7種類のインキベース  
5 を任意に組み合わせて用いればよいが、インキベース製造工程短縮のため  
にはインキベースの数は3種以下が好ましい。その代表的な組み合わせを  
以下に列挙する。

- (1) インキベース (a b) のみか、あるいはインキベース (a b c) のみ。
- 10 (2) インキベース (a b) と、インキベース (c) の組合せか、あるいはインキベース (a b c) と、インキベース (c) の組合せ。
- (3) インキベース (a) と、インキベース (b) の組合せ。
- (4) インキベース (a) と、インキベース (b) と、インキベース (c) の組合せ。
- 15 (5) インキベース (a c) と、インキベース (b) の組合せ。
- (6) インキベース (a) と、インキベース (b c) の組合せ。
- (7) インキベース (a c) と、インキベース (b c) の組合せ。
- (8) インキベース (a c) と、インキベース (b) と、インキベース (c) との組合せ。
- 20 (9) インキベース (a) と、インキベース (b c) と、インキベース (c) との組合せ。
- (10) インキベース (a c) と、インキベース (b c) と、インキベース (c) との組合せ。

上記 (1) ~ (10) に列挙した組合せ以外にも、必要であれば、4種  
25 類以上のインキベースの組合せでもよい。最も多い場合として、上記7種類  
のインキベースすべての組合せでもよい。なお、同じ符号で表されるイ

インキベースについては2種以上組み合わせてもよい（例えば、インキベース（a b）を2種など）が、やはりインキベース製造工程短縮のため、同じ符号で表されるインキベースは1種のみ用いることが好ましい。但し、インキベース（c）については他の汎用の印刷インキ用などのインキベースを転用できたり、逆に転用したりする事情もあり、2種以上組合せることが有利な場合もある。

なお、念のため、本発明において選択し得るこの他の主な組合せを示す。

(1 1) インキベース（a b）と、インキベース（a）の組合せ。

(1 2) インキベース（a b）と、インキベース（b）の組合せ。

10 (1 3) インキベース（a b）と、インキベース（a）と、インキベース（b）の組合せ。

(1 4) インキベース（a b）と、インキベース（a）と、インキベース（c）の組合せ。

15 (1 5) インキベース（a b）と、インキベース（b）と、インキベース（c）の組合せ。

(1 6) インキベース（a b）と、インキベース（a）と、インキベース（b）と、インキベース（c）の組合せ。

あるいは、上記（1 1）～（1 6）の組み合わせそれぞれに、インキベース（a b c）、インキベース（a c）、インキベース（b c）、インキベース（c）の一種あるいは二種以上を更に組み合わせたものも挙げられる。

なお、本発明のスクラッチ発色用インキにおけるワニスは、従来公知の方法で得ることができ、例えばバインダー樹脂、油等の成分を加熱溶解させた後、必要に応じて、溶剤、アルミキレート剤等を添加反応して得ることができる。

25 次に、本発明の不可視情報印刷シートについて説明する。

本発明の不可視情報印刷シートは、本発明のスクラッチ発色用インキに

よって不可視情報が支持体上に印刷されてなることを特徴とする。

本発明の不可視情報印刷シートに用いる支持体は、紙（板紙も含む）が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、蒸着シート、或いはこれらを貼  
5 り合わせ等で組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。支持体は、必要に応じて蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を含んでもよく、紫外線吸収剤および酸化防止剤としては、上記スクラッチ発色用インキが必要に応じて含み得るものと同様のものが挙げられる。

支持体の厚みに特に制約はないが、スクラッチ操作時にしわがよらない  
10 などの取り扱い容易性の観点から、坪量 $40\text{ g/m}^2$ 以上が好ましく、 $80\text{ g/m}^2$ 以上がより好ましく、 $120\text{ g/m}^2$ 以上が更に好ましい。折り曲げ防止が特に要求される場合は、 $200\text{ g/m}^2$ 以上が特に好ましい。

また、不可視情報が透かし読みできないように、支持体の可視光線透過率は $20\%$ 以下が好ましく、 $10\%$ 以下がより好ましく、 $5\%$ 以下が更に  
15 好ましい。なお、可視光線透過率は、ISO 2470により測定して求められる不透明度（%）から求められる。すなわち、可視光線透過率（%）は、 $100$ から、不透明度（%）を差し引いた値である。

また、透かし読み防止のための手段としては地紋印刷や、紙支持体の場合に透かし模様を入れることも効果的であり必要に応じて用いられる。

更にまた、支持体に、インクジェット記録に適したインクジェットインキ受容層や、粘着剤層など、通常の支持体が予定している用途に即した層が設けられていてもよい。それらの層とスクラッチ用発色インキを印刷する部分とが重なっていてもよいし、スクラッチ用発色インキを印刷する部分  
20 が片面の場合、その同じ側の面でも、反対側の面でも、両面に設けられて  
25 いてもよい。

また、特に、不可視情報を設ける面に少なくとも顔料とバインダーを含

有する塗工層を有する支持体を用いることで、美装性、不透明性が良好でスクラッチ性（こすりやすさ）やスクラッチによる発色性（発色感度）が向上し、取り扱い時の発色汚れも改良されるので好ましい。顔料としては、カオリン、ケイソウ土、タルク、焼成カオリン、軽質炭酸カルシウム、重

5 質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ、アルミナ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー、

10 でんぷん等の有機顔料から選ばれる1種以上を挙げることができる。通常は白色顔料が用いられるが、有色顔料も用いてよい。

塗工層のバインダーとしては、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、

15 アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン/無

20 水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、

25 スチレン/アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダー等から選ばれる1種以上が挙げられる。

支持体の光沢度を調整する方法としては、例えば光沢度を低くしたい場合は、塗工層に平均粒径の大きい顔料を使用したり、顔料の含有比率を高めることで達成される。但し、顔料の平均粒径が大きすぎるとスクラッチ発色用インキを印刷した面も粗くなり印刷情報が不鮮明となりやすい。逆に光沢度を高くしたい場合は、顔料の平均粒径を小さくすることで達成されるが、極端に小さい平均粒径のものは入手困難である。好ましい顔料の平均粒径は0.02～5 μm、より好ましくは0.3～4 μmである。

顔料が多く、バインダーが少なすぎると強度が低下して粉落ち等の問題が発生しやすいので顔料に対するバインダーの固形分が10～500質量%であることが好ましく、10～100質量%であることがより好ましい。塗工量は粉落ち等から固形分で30 g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、特に2～20 g/m<sup>2</sup>が好ましい。支持体の塗工層の表面処理を行う場合には、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等による処理条件により光沢度を調整する。なお、塗工層を設けない場合は、支持体の選択が大きなポイントになる。

本発明の不可視情報印刷シートにおいては、支持体表面におけるスクラッチ発色用インキを印刷した不可視情報部分をより判別困難にするために、印刷部におけるインキ膜厚を2.0 μm以下とすることが好ましく、1.4 μm以下とすることがより好ましく、1.0 μm以下とすることがさらに好ましく、0.8 μm以下とすることが特に好ましい。スクラッチ発色用インキの膜厚が2.0 μmを越えると、該インキ印刷部色が淡い色から濃度を徐々に増してくる傾向があるので、支持体表面の色とのコントラストが徐々に発現してしまい、不可視性が損なわれる傾向があるためである。また、本発明の検討途上ではじめて得られた知見であるが、上記インキ膜厚が2.0 μmを超えると、スクラッチにより発色させるのに強い力が必要となる（発色感度が低下する）恐れがある。一方、発色濃度を得るため

には、インキ膜厚 $0.3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

インキ膜厚は、シート上のスクラッチ発色用インキ印刷部分の厚みを直接測定することによっても得られるが、シート作成段階において、評価するインキのベタ印刷物（以下、印刷物を展色物とも呼ぶ）を作成し、ベタ印刷面積 $A$ および転移インキ体積量 $B$ を測定して、 $B/A$ にて算出をすることもできる。ベタ展色物の作成には、 $RI$ テスターまたはオフセット印刷機のインキ供給機構を模した、金属ローラーとゴムローラーで構成されたインキ練り機構を有する印刷機（これを以下、展色機と呼ぶ）を用いることができる。また、この展色機に供給するインキ量は、正確に図り取れるインキピペットを使用する等により測定することができる。展色機から被印刷物へのインキ転移率に関しては、予め複数のベタ展色物を作成し、転移インキ質量の平均値を測定し求めておくのが一般的である。

なお、不可視情報印刷シートのスクラッチ発色用インキ印刷部分のインキ膜厚を測定するのが困難な場合等は、インキ膜厚に代え、あるいはインキ膜厚とともに、単位面積当たりの染料の含有量を規定することもできる。単位面積当たりの染料の含有量は、 $0.02\sim 0.30\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.05\sim 0.20\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましく、 $0.06\sim 0.15\text{g}/\text{m}^2$ がさらに好ましい。

本発明の不可視情報印刷シートは、支持体表面における非印刷部分の光沢度に対する印刷部分の光沢度の比が $JIS-K5701-1$ による $60$ 度鏡面光沢度の比で $65\%\sim 150\%$ であることが好ましく、 $75\%\sim 140\%$ であることがより好ましい。また、支持体表面における非印刷部分の光沢度に対する印刷部分の光沢度の比が $JIS-K5701-1$ による $75$ 度鏡面光沢度の比で $44\%\sim 105\%$ であることが好ましく、 $48\%\sim 103\%$ であることがより好ましい。

光沢度の比を上記範囲とすることで、支持体表面におけるスクラッチ発色用インキを印刷した不可視情報部分がより判別困難になる。なお、ここでいう光沢度の比は以下の式1により求められるものである。

(式1) 光沢度の比 (%) = (スクラッチ印刷面の光沢度 / 支持体の光沢度) × 100

次に、本発明の不可視情報印刷シートを製造する方法について説明する。

本発明の不可視情報印刷シートのスクラッチ部（不可視情報印刷部とその周囲一帯の領域）およびその周辺に印刷を設ける場合には、スクラッチ発色用インキに加えて各種印刷用インキが使用可能であり、スクラッチ発色用インキの発色色相や、支持体面の色相と異なる色相のインキを使用することもできる。支持体表面の色相が白色で、スクラッチ発色用インキの発色色相が黒や青色であれば、黄色、橙等の明度の高い色相のインキが好ましい。以下の説明において、60度（または75度）鏡面光沢度の比はスクラッチ部の中のスクラッチ印刷をしていない部分と、スクラッチ発色印刷部の光沢度の比を意味する。

スクラッチ発色用インキや必要に応じて用いる各種印刷用インキによる印刷には、オフセット印刷、グラビア印刷、凸版印刷等の各種印刷方法が用いられるが、各種印刷用インキを用いて印刷する場合も、スクラッチ発色用インキと同一工程で印刷することが効率的で好ましい。印刷順序は特に制限されないが、各種印刷用インキを用いてスクラッチ部およびその周辺を印刷した後にスクラッチ発色用インキを用いて不可視情報を印刷する場合、発色性（スクラッチ発色感度）が良好となり、逆に不可視情報を先に印刷する場合、各種印刷用インキにより不可視情報を保護する効果（光学的隠蔽という意味ではなく、水や人体由来の油脂や空気等からの化学的影響や微小な外力による影響からの物理的保護効果）が得られる。

なお、本発明の不可視情報印刷シートにおいては、不可視情報印刷部を

含むスクラッチ部がシート状のどこにあるかを判別することが困難ないし不可能なので、各種印刷用インキにより、適宜スクラッチ部の位置を示す枠線や目印、模様などの印刷を設けることが好ましい。

5 また、不可視情報印刷シート的一方の面のみにスクラッチ部がある場合、その面をオモテ面とすると、オモテ面とウラ面を区別できる表示を各種印刷用インキにより、適宜印刷等しておくことが好ましい。

なお、不可視情報印刷シートの両面に不可視情報を印刷してもよい。その情報（例えば抽選に用いる場合などの当落情報）は同種でもよいが、趣向により相違していてもよい。

10 本発明の不可視情報印刷シートの不可視情報を印刷するには、本発明のスクラッチ発色用インキにより、オフセット印刷、凸版印刷等の各種印刷方法を用いて作成されるが、印刷精度や印刷特性からは特にオフセット印刷により作成することが好ましい。また、2種以上の発色色相または発色濃度などの相違するインキを用い、多色や諧調などに発色可能としてもよい。

15

本発明の不可視情報印刷シートは、水、油脂、湿度、熱等により不可視性が低下することはほとんど無く、長期保管後も使用に耐え得るものである。一方、光に対しては、室内の通常の照明（蛍光灯など）なら特に問題無いが、紫外線を多く含む日光に長期間さらす様な取り扱い方法だと不可視情報印刷部の黄変によりわずかながら不可視性が低下する恐れがある。

20

そこで、不可視情報印刷シートに、スクラッチ発色用インキから染料前駆体と顕色剤のいずれか一方を除いたダミーインキを用い適当な模様またはベタで印刷することが好ましい。ダミーインキの製造方法は、染料前駆体と顕色剤のいずれか一方を含むインキベースを除く以外は、スクラッチ発色用インキの製造方法と同様である。スクラッチ発色用インキの日光による黄変もダミーインキの日光による黄変も同条件ならほぼ同様のため、黄

25

変部が視認出来たとしても、スクラッチ発色によりはじめて分かる不可視情報はなお読み取れない。なお、スクラッチ発色用インキの含有成分によっては日光により黄以外に変色する場合もあるが、この場合は、ダミーインキの変色時の色を変更、調整することより、同様の効果を得ることができる。

本発明の不可視情報印刷シートは、熱的に発色させようとするときと相当な高温を必要とするため、発色をスクラッチ操作時の摩擦熱のみにより説明することには一定の疑念がある。

一方、従来、感圧複写紙を応用した不可視情報印刷シートは、その発色機構が圧力によると説明されてきたところ、本発明の不可視情報印刷シートは、筆圧やさらに強いシート上方からの圧力によっても発色しにくいにもかかわらず、爪で擦ることにより、容易かつ高い発色濃度で不可視情報を可視化できる。このため、本発明の不可視情報印刷シートは、圧力の面のみから発色機構を説明することが困難なものであり、従来の不可視情報印刷シートとは全く発色機構が異なるものである可能性を有している。

#### 実施例

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部数や%は、断り書きが無い場合、それぞれ質量部、質量%である。

なお、以下の実施例、比較例において、平均粒径、酸価、スクラッチ発色用インキ中の粗大粒子数、不可視情報印刷シートのインキ膜厚および光沢度、支持体の可視光線透過率は、以下に示す方法により測定した。

#### <平均粒径>

スクラッチ発色用インキないしインキベースを、後述するスクラッチ発

色用インキの製造に用いたものと同種の油で希釈して、更にこれを低粘度の飽和炭化水素中に加え、測定試料とした。レーザー散乱/回折式粒度分布計マイクロトラックHRA（日機装（株）製）により各平均粒径を測定した。なお、測定前に測定対象液を超音波処理した。

5

#### <酸価>

J I S K 5 6 0 1 - 2 - 1 により測定した。

なお、スクラッチ発色用インキの酸価は、得られた酸価から顕色剤が消費するKOH量を差し引くことにより求めた。

10

#### <粗大粒子数>

スクラッチ発色用インキを一定量、支持体上に膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように塗布した後、光学顕微鏡で塗布部の拡大写真を得、一定面積内において長径が $30\mu\text{m}$ 以上のものの数をカウントした。

15

上記一定面積内における粗大粒子のカウント数とスクラッチ発色用インキ $1\text{g}$ あたりの塗布面積から、スクラッチ発色用インキ $1\text{g}$ あたりの粗大粒子数を求めた。

#### <インキ膜厚>

20

評価するインキのベタ印刷物を作成し、ベタ印刷面積 $A$ および転移インキ体積量 $B$ を測定して、 $B/A$ にてインキ膜厚を算出した。上記ベタ印刷物の作成には、展色機を使用した。また、転移インキ体積量 $B$ を求めるために、正確に図り取れるインキピペットを使用して展色機に供給するインキ量を測定するとともに、予め複数のベタ展色物を作成して転移インキ質量の平均値を求めておき、これを展色機から被印刷物へのインキ転移率として用いた。

25

## &lt;光沢度&gt;

J I S - K 5 7 0 1 - 1 により、日本電色工業株式会社製ハンディー光沢計 P G - 1 を使用して測定した。

## 5 &lt;可視光線透過率&gt;

I S O 2 4 7 0 の方法により、日本電色工業社製分光式白色度計・分光色差計を用いて不透明度 (%) を求め、得られた数値を 1 0 0 から差し引いて可視光線透過率の値とした。

まず、ワニスベースや各インキベースの調製例から述べる。

10

## (ワニスベースの作製)

15 バインダー樹脂であるロジン変性フェノール樹脂 (質量平均分子量 6 0 0 0 0、酸価 2 0 m g K O H / g) 5 0 質量部、植物油であるアマニ油 2 0 質量部、スピンドル油 2 0 質量部を配合して約 2 0 0 ° C で約 1 時間加熱して樹脂を溶解させた後、さらにスピンドル油 1 0 質量部、アルミニウムキレート剤 1 質量部を添加して約 1 8 0 ° C で約 1 時間加熱し、ワニスベースを得た。以下、特に断りが無ければ以下に示す実施例および比較例で用いたワニスベースはここに示した方法で得たものである。得られたワニスベースについても酸価を測定したところ、1 2 m g K O H / g であった。

20

## (インキベース (a - 1) の調製)

25 上記ワニスベース 5 0 質量部、染料前駆体である 3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 3 0 質量部、スピンドル油 5 質量部を 3 本ロールミルで、染料前駆体の平均粒径が 2 . 0 μ m になるまで練肉し、さらに上記ワニスベース 1 0 質量部、スピンドル油 5 質量部を添加することによってインキベース (a - 1) を調製した。

(インキベース (a-2) の調製)

染料前駆体として、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30質量部に替えて、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30質量部を用いた以外は、インキベース (a-1) の調製と同様にしてインキベース (a-2) を調製した。

(インキベース (a-3) の調製)

染料前駆体として、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30質量部に替えて、クリスタルバイオレットラクトン30質量部を用いた以外は、インキベース (a-1) の調製と同様にしてインキベース (a-3) を調製した。

(インキベース (a-4) の調製)

染料前駆体として、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30質量部に替えて、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン30質量部を用いた以外は、インキベース (a-1) の調製と同様にしてインキベース (a-4) を調製した。

(インキベース (ac-1) の調製)

上記ワニスベース50質量部、染料前駆体である3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部、顔料である水酸化アルミニウム (平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ) 10質量部、スピンドル油5質量部を3本ロールミルで、染料前駆体の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ になるまで練肉し、さらに上記ワニスベース10質量部、スピンドル油5質量部を添加することによってインキベース (ac-1) を調製した。

(インキベース (a c - 2) の調製)

染料前駆体として、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部に替えて、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部を用いた以外は、インキベース (a c - 1) の調製と同様にしてインキベース (a c - 2) を調製した。

(インキベース (a c - 3) の調製)

染料前駆体として、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部に替えて、クリスタルバイオレットラクトン20質量部を用いた以外は、インキベース (a c - 1) の調製と同様にしてインキベース (a c - 3) を調製した。

(インキベース (a c - 4) の調製)

上記ワニスベース50質量部、染料前駆体である3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部、顔料である軽質炭酸カルシウム10質量部 (平均粒径1.0  $\mu\text{m}$ )、スピンドル油5質量部を3本ロールミルで、染料前駆体の平均粒径が2.0  $\mu\text{m}$ になるまで練肉し、さらに上記ワニスベース10質量部、スピンドル油5質量部を添加することによってインキベース (a c - 4) を調製した。

20

(インキベース (a c - 5) の調製)

染料前駆体として、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部に替えて、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部を用いた以外は、インキベース (a c - 4) の調製と同様にしてインキベース (a c - 5) を調製した。

25

(インキベース (a c - 6) の調製)

染料前駆体として、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20質量部に替えて、クリスタルバイオレットラクトン20質量部を用いた以外は、インキベース (a c - 4) の調製と同様にしてインキ

5 ベース (a c - 5) を調製した。

(インキベース (b - 1) の調製)

上記ワニスベース50質量部、顔色剤である4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部、スピンドル油5質量部を3

10 本ロールミルで、顔色剤の平均粒径が2.0  $\mu\text{m}$ になるまで練肉し、さらに上記ワニスベース10質量部、スピンドル油5質量部を添加することによってインキベース (b - 1) を調製した。

(インキベース (b - 2) の調製)

15 顔色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン30質量部を用いた以外はインキベース (b - 1) の調製と同様にしてインキベース (b - 2) を調製した。

20 (インキベース (b - 3) の調製)

顔色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン30質量部を用いた以外はインキベース (b - 1) の調製と同様にしてインキベース (b - 3) を調製した。

25

(インキベース (b-4) の調製)

5 顔色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン30質量部を用いた以外はインキベース (b-1) の調製と同様にしてインキベース (b-4) を調製した。

(インキベース (b-5) の調製)

10 顔色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて1,1-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)シクロヘキサン30質量部を用いた以外はインキベース (b-1) の調製と同様にしてインキベース (b-5) を調製した。

(インキベース (bc-1) の調製)

15 上記ワニスベース50質量部、顔色剤である4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20質量部、顔料である水酸化アルミニウム(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ )10質量部、スピンドル油5質量部を3本ロールミルで、顔色剤の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ になるまで練肉し、さらに上記ワニスベース10質量部、スピンドル油5質量部を添加することによってインキベース (bc-1) を調製した。

20

(インキベース (bc-2) の調製)

25 顔色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン30質量部を用いた以外はインキベース (bc-1) の調製と同様にしてインキベース (bc-2) を調製した。

(インキベース (b c - 3) の調製)

5 顕色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン30質量部を用いた以外はインキベース (b c - 1) の調製と同様にしてインキベース (b c - 3) を調製した。

(インキベース (b c - 4) の調製)

10 上記ワニスベース50質量部、顕色剤である4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20質量部、顔料である軽質炭酸カルシウム (平均粒径1.0  $\mu\text{m}$ ) 10質量部、スピンドル油5質量部を3本ロールミルで、顕色剤の平均粒径が2.0  $\mu\text{m}$ になるまで練肉し、さらに上記ワニスベース10質量部、スピンドル油5質量部を添加することによってインキベース (b c - 4) を調製した。

15 (インキベース (b c - 5) の調製)

顕色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン30質量部を用いた以外はインキベース (b c - 4) の調製と同様にしてインキベース (b c - 5) を調製した。

20

(インキベース (b c - 6) の調製)

25 顕色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30質量部に替えて、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン30質量部を用いた以外はインキベース (b c - 4) の調製と同様にしてインキベース (b c - 6) を調製した。

(インキベース (c-1) の調製)

上記ワニスベース 65 質量部、顔料である水酸化アルミニウム (平均粒径  $0.3 \mu\text{m}$ ) 30 質量部、スピンドル油 5 質量部、大豆油 5 質量部を 3 本ロールミルで練肉し、インキベース (c-1) を調製した。

5

(インキベース (c-2) の調製)

顔料として、平均粒径が  $0.3 \mu\text{m}$  の水酸化アルミニウム 30 質量部に替えて、平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  の軽質炭酸カルシウム 30 質量部を用いた以外はインキベース (c-1) の調製と同様にしてインキベース (c-2)

10 を調製した。

下記の実施例において実施例 1~89 がスクラッチ発色用インキ (A) の実施例であり、実施例 90~97 がスクラッチ発色用インキ (B) の実施例である。

15 (実施例 1)

インキベース (a-1) 100 質量部、インキベース (b-1) 200 質量部を混合し、ドライヤー (ナフテン酸マンガン) を上記インキベース合計量の 0.2 質量% 添加するとともに、スピンドル油 10 質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は  $2.0 \mu\text{m}$  であった。また、粒径  $30 \mu\text{m}$  以上の粗大粒子は、得られたスクラッチ発色用インキ 1 g 中には 100 個しか認められなかった。

20 なお、得られたスクラッチ発色用インキの酸価をワニスベースと同様にして測定したところ、 $7 \text{mg KOH/g}$  であった (但し、別途測定した、インキベース (b-1) とインキベース (a-1) の酸価の差が顔色剤によって消費された KOH 量であると考え、その分を除いた値である。)

## (実施例 2)

インキベース (a-1) 100 質量部に替えて、インキベース (a-2) 100 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た(インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$  m 以上の粗大粒子数 100 個)。

5

## (実施例 3)

インキベース (a-1) 100 質量部に替えて、インキベース (a-3) 100 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た(インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$  m 以上の粗大粒子数 100 個)。

10

## (実施例 4)

インキベース (a-1) 100 質量部に替えて、インキベース (a-4) 100 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た(インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$  m 以上の粗大粒子数 100 個)。

15

## (実施例 5)

インキベース (b-1) 200 質量部に替えて、インキベース (b-2) 200 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た(インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$  m 以上の粗大粒子数 100 個)。

20

## (実施例 6)

インキベース (b-1) 200 質量部に替えて、インキベース (b-3) 200 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た(インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$  m 以上の粗大粒子数 100 個)。

25

## (実施例 7)

インキベース (b-1) 200 質量部に替えて、インキベース (b-4) 200 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た (インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$ m 以上の粗大粒子数 100 個)。

5 (実施例 8)

インキベース (b-1) 200 質量部に替えて、インキベース (b-5) 200 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た (インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$ m 以上の粗大粒子数 100 個)。

10 (実施例 9)

インキベース (a-1) 100 質量部、インキベース (b-1) 100 質量部を混合し、ドライヤー (ナフテン酸マンガン) を上記インキベース合計量の 0.2 質量% 添加するとともに、スピンドル油 10 質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$ m 以上の粗大粒子数は 100 個、インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は 2.0  $\mu$ m であった。なお、得られたスクラッチ発色用インキの酸価を実施例 1 と同様にして測定したところ、7 mg KOH/g であった。

20 (実施例 10)

インキベース (a-1) 100 質量部、インキベース (b-1) 300 質量部を混合し、ドライヤー (ナフテン酸マンガン) を上記インキベース合計量の 0.2 質量% 添加するとともに、スピンドル油 10 質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$ m 以上の粗大粒子数は 100 個、インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は 2.0  $\mu$ m であった。なお、得ら

れたスクラッチ発色用インキの酸価を実施例1と同様にして測定したところ、7 mg KOH/gであった。

(実施例11)

- 5 インキベース (a-1) 200質量部、インキベース (b-1) 100質量部を混合し、ドライヤー (ナフテン酸マンガ) を上記インキベース合計量の0.2質量%添加するとともに、スピンドル油10質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。インキ1gあたりの粒径30  $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個、イン
- 10 キ中に含有される固体粒子の平均粒径は2.0  $\mu$ mであった。なお、得られたスクラッチ発色用インキの酸価を実施例1と同様にして測定したところ、7 mg KOH/gであった。

(実施例12)

- 15 インキベース (a-1) 50質量部、インキベース (b-1) 250質量部を混合し、ドライヤー (ナフテン酸マンガ) を上記インキベース合計量の0.2質量%添加するとともに、スピンドル油10質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。インキ1gあたりの粒径30  $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個、インキ中
- 20 に含有される固体粒子の平均粒径は2.0  $\mu$ mであった。なお、得られたスクラッチ発色用インキの酸価を実施例1と同様にして測定したところ、7 mg KOH/gであった。

(実施例13)

- 25 インキベース (a-1) 100質量部、インキベース (b-1) 200質量部およびインキベース (c-1) 100質量部を混合し、ドライヤー

(ナフテン酸マンガンを)を上記インキベース合計量の0.2質量%添加するとともに、スピンドル油10質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。インキ1gあたり粒径30 $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個、インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は1.8 $\mu$ mであった。なお、得られたスクラッチ発色用インキの酸価を実施例1と同様にして測定したところ、7mg KOH/gであった。

(実施例14)

インキベース(c-1)100質量部に替えて、インキベース(c-2)100質量部を用いた以外は実施例13と同様にしてスクラッチ発色用インキを得た。インキ1gあたりの粒径30 $\mu$ m以上の粗大粒子数が100個、インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は1.9 $\mu$ mであった。

(実施例15)

インキベース(ac-1)150質量部、インキベース(bc-1)300質量部を混合し、ドライヤー(ナフテン酸マンガンを)を上記インキベース合計量の0.2質量%添加するとともに、スピンドル油10質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ1gあたりの粒径30 $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個、インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は1.8 $\mu$ mであった。なお、得られたスクラッチ発色用インキの酸価を実施例1と同様にして測定したところ、7mg KOH/gであった。

(実施例16)

インキベース(ac-1)150質量部に替えて、インキベース(ac

ー 2) 150質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ1gあたりの粒径30 $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個であった。

5 (実施例17)

インキベース(ac-1)150質量部に替えて、インキベース(ac-3)150質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ1gあたりの粒径30 $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個であった。

10

(実施例18)

インキベース(ac-1)150質量部に替えて、インキベース(ac-4)150質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ

15

1gあたりの粒径30 $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個であった。

(実施例19)

インキベース(ac-1)150質量部に替えて、インキベース(ac-5)150質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ

20

1gあたりの粒径30 $\mu$ m以上の粗大粒子数は100個であった。

(実施例20)

インキベース(ac-1)150質量部に替えて、インキベース(ac-6)150質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ

25

1 gあたりの粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子数は100個であった。

(実施例21)

5 インキベース (bc-1) 300質量部に替えて、インキベース (bc-2) 300質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ1 gあたりの粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子数は100個であった。

(実施例22)

10 インキベース (bc-1) 300質量部に替えて、インキベース (bc-3) 300質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ1 gあたりの粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子数は100個であった。

15 (実施例2.3)

インキベース (bc-1) 300質量部に替えて、インキベース (bc-4) 300質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ1 gあたりの粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子数は100個であった。

20

(実施例24)

25 インキベース (bc-1) 300質量部に替えて、インキベース (bc-5) 300質量部を用いた以外は実施例15と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ1 gあたりの粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子数は100個であった。

## (実施例 25)

インキベース (b c - 1) 300 質量部に替えて、インキベース (b c - 6) 300 質量部を用いた以外は実施例 15 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。得られたスクラッチ発色用インキにおいて、インキ  
5 1 g あたりの粒径 30  $\mu$ m 以上の粗大粒子数は 100 個であった。

## (比較例 1)

インキベース (a - 1) 100 質量部、インキベース (c - 1) 50 質量部を混合し、ドライヤー (ナフテン酸マンガ) を上記インキベース合計量の 0.2 質量% 添加するとともに、スピンドル油 5 質量部を添加し、  
10 十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキのダミーインキを得た。インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は 1.9  $\mu$ m であった。なお、得られたダミーインキの酸価を上記ワニスベースと同様にして測定したところ、7 mg KOH / g であった。

15

## (比較例 2)

インキベース (a - 1) 100 質量部に替えて、インキベース (a - 2) 100 質量部を用いた以外は比較例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキのダミーインキを得た。

20

## (比較例 3)

インキベース (a - 1) 100 質量部に替えて、インキベース (a - 3) 100 質量部を用いた以外は比較例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキのダミーインキを得た。

25

## (比較例 4)

インキベース (a-1) 100 質量部に替えて、インキベース (a-4) 100 質量部を用いた以外は比較例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキのダミーインキを得た。

5 (比較例 5)

インキベース (a-1) 100 質量部に替えて、インキベース (b-1) 100 質量部を用いた以外は比較例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキのダミーインキを得た。

10 (実施例 26)

(塗工紙支持体の作製)

坪量  $80 \text{ g/m}^2$  の紙支持体の表面に下記の組成の塗工層を乾燥状態で  $7 \text{ g/m}^2$  となるようにブレードコーターにより塗工乾燥し、スーパーカレンダー (剛性ロール: 外径  $500 \text{ mm}$  のチルドロール、弾性ロール: 外径  $500 \text{ mm}$  の樹脂ロール、線圧:  $1.47 \text{ KN/cm}$ 、温度  $60^\circ\text{C}$ ) 処理して支持体である塗工紙を得た。

	カオリン (平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ )	30 質量部
	軽質炭酸カルシウム (平均粒径 $1.8 \mu\text{m}$ )	70 質量部
	リン酸エステル化デンプン	5 質量部
20	スチレン/ブタジエン系ラテックス	10 質量部

得られた塗工紙の可視光線透過率は 9% であった。

(不可視情報印刷シートの作製)

得られた塗工紙の塗工層表面に実施例 1 で得たスクラッチ発色用インキを用い、インキ膜厚が  $0.6 \mu\text{m}$  になるように 0 から 9 までの 1 ケタの算用数字および三角、四角、丸の幾何学模様 (三角、四角、丸の模様内部も

インキ印刷。例えば、丸なら、黒発色だとスクラッチにより黒丸が見えてくる図柄設計) をオフセット印刷し、不可視情報印刷シートを得た。

(実施例 27 ~ 50)

5 実施例 1 で得たスクラッチ発色用インキに替えて、実施例 2 ~ 実施例 25 までのスクラッチ発色用インキをそれぞれ用いた以外は、実施例 26 と同様に、実施例 27 ~ 実施例 50 の不可視情報印刷シートを得た。用いたスクラッチ発色用インキの実施例番号と不可視情報印刷シートの実施例番号との対応は次の通り (上述の実施例 26 も対応一覧に含めておく)。

10	スクラッチ発色用インキ	不可視情報印刷シート
	実施例 1	実施例 26
	実施例 2	実施例 27
	実施例 3	実施例 28
	実施例 4	実施例 29
15	実施例 5	実施例 30
	実施例 6	実施例 31
	実施例 7	実施例 32
	実施例 8	実施例 33
	実施例 9	実施例 34
20	実施例 10	実施例 35
	実施例 11	実施例 36
	実施例 12	実施例 37
	実施例 13	実施例 38
	実施例 14	実施例 39
25	実施例 15	実施例 40
	実施例 16	実施例 41

	実施例 1 7	実施例 4 2
	実施例 1 8	実施例 4 3
	実施例 1 9	実施例 4 4
	実施例 2 0	実施例 4 5
5	実施例 2 1	実施例 4 6
	実施例 2 2	実施例 4 7
	実施例 2 3	実施例 4 8
	実施例 2 4	実施例 4 9
	実施例 2 5	実施例 5 0

10

(比較例 6 ~ 1 0)

実施例 1 で得たスクラッチ発色用インキに替えて、比較例 1 ~ 比較例 5 で得たダミーインキをそれぞれ用いた以外は、実施例 2 6 と同様にして、比較例 6 ~ 比較例 1 0 の不可視情報印刷シートを得た。用いたダミーインキの比較例番号と不可視情報印刷シートの比較例番号との対応は次の通りである。

15

	ダミーインキ	不可視情報印刷シート
	比較例 1	比較例 6
	比較例 2	比較例 7
20	比較例 3	比較例 8
	比較例 4	比較例 9
	比較例 5	比較例 1 0

(実施例 5 1 ~ 6 0)

25 実施例 2 6 におけるインキ膜厚をそれぞれ次の様に変更した以外は実施例 2 6 と同様にして実施例 5 1 ~ 6 0 の不可視情報印刷シートを得た (実

施例 26 も下記一覧に含めておく)。

	インキ膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	不可視情報印刷シート
	0.3	実施例 51
	0.4	実施例 52
5	0.5	実施例 53
	0.6	実施例 26
	0.8	実施例 54
	1.0	実施例 55
	1.2	実施例 56
10	1.4	実施例 57
	1.6	実施例 58
	1.8	実施例 59
	2.0	実施例 60

15 (実施例 61 ~ 70)

実施例 26 において用いた紙支持体の坪量をそれぞれ次の様に変更した  
 以外は、実施例 26 と同様にして実施例 61 ~ 70 の不可視情報印刷シ  
 トを得た (実施例 26 も下記一覧に含めておく)。

	紙支持体坪量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	不可視情報印刷シート
20	30	実施例 61
	40	実施例 62
	50	実施例 63
	80	実施例 26
	100	実施例 64
25	120	実施例 65
	150	実施例 66



成紙、ポリエチレン樹脂被覆紙の場合は5%以下、塗工紙では9%、坪量100g/m<sup>2</sup>の上質紙や中質紙の場合は9%、坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙では20%であった。

5 (比較例11)

(染料前駆体内包マイクロカプセル液の作製)

染料前駆体として、クリスタルバイオレットラクトン10部を、疎水性溶媒であるジアリールエタン系溶媒(ハイゾールSASN-296:日本石油化学社製)90部に溶解し、染料前駆体溶液とした。スチレン-無水マレイン酸共重合体5%水溶液100部に、上記染料前駆体溶液100部を強撹拌下で徐々に添加し、コールター・カウンターでの体積平均粒径が5 $\mu$ mになるまで撹拌を続け乳化液を得た。別に、メラミン7部、37%ホルムアルデヒド水溶液18部、水30部を加熱溶解して得たメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物水溶液を、乳化液中に添加し、75 $^{\circ}$ Cの温度下で3時間撹拌して染料前駆体内包マイクロカプセル液を得た。

上記の染料前駆体内包マイクロカプセル液100部、p-フェニルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(PPPレジン:住友デュレッズ社製)100部、小麦澱粉20部、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックスを60部添加して作成した自己発色用インキを用いて、実施例26で使用の紙支持体上に膜厚0.6 $\mu$ mになるように印刷して比較例11の不可視情報印刷シートを得た。印刷内容(数字や幾何学模様)は実施例26と同様とした。

(比較例12)

25 実施例26で用いたのと同じ支持体上に通常の黒色オフセット印刷インキにて、実施例26と同一内容の情報を印刷し、この上にアルミペースト

オフセットインキをベタ印刷して不可視情報印刷シートを得た。

実施例 26～77、比較例 6～12 で得た不可視情報印刷シートの構成を、表 1-1 および表 1-2 に示す。

#### 5 評価 1 (印刷部分の不可視性評価)

実施例 26～77 および比較例 6～11 で得られた不可視情報印刷シートの支持体表面におけるスクラッチ発色用インキによる非印刷部分および印刷部分の J I S - K 5 7 0 1 - 1 による 60 度鏡面光沢度および 75 度鏡面光沢度を測定するとともに、60 度鏡面光沢度の比と 75 度鏡面光沢度の比を算出した。結果を表 2～表 5 に示す。

また、実施例 26～77 および比較例 6～12 で得られた不可視情報印刷シートの目視観察により、不可視性を以下の 4 段階で評価した。◎は全く情報が視認されなかった。○は実用上殆ど視認されなかった。△はやや光沢度比か色差は有るが情報は視認されにくかった。×は情報が視認された。結果を表 6～表 9 に示す。

なお、この評価を含め、評価 2 の削りカス評価を除く以下のモニター評価は、視力や注意力が良好で既存の隠蔽型スクラッチカードの扱いにも慣れている年齢 20 代のモニター 20 人による評価結果である。上記で言えば、◎は 9 割以上が視認できず、○は 8 割以上が視認できず、△は 6 割以上が視認できず、×は 6 割未満しか視認できなかったことを意味する (モニター各自のコメント (光沢や濃度等) も参考にした)。

#### 評価 2 (印刷部分の発色感度および発色濃度評価)

実施例 26～77 および比較例 6～12 で得られた不可視情報印刷シートの印刷部分を爪で擦り、発色感度および発色濃度を評価した。また、100 円硬貨を用いて擦り、爪の場合と同様に評価した。爪と 100 円硬貨

での評価結果を、それぞれ、爪感度、爪濃度、硬貨感度、硬貨濃度と表現する。結果を表6～表9に示す。

- 5 発色感度（爪感度、硬貨感度）について、◎は9割以上のモニターが軽い力で発色させ得たことを意味し、○は、8割以上のモニターが軽い力で発色させ得たことを意味し、△は、軽い力で発色させたモニター数が8割未満であり、他の者は強い力でようやく発色させ得たことを意味する。×は5割以上の者が発色させられなかったことを意味する。発色濃度（爪濃度、硬貨濃度）については、◎は9割以上の者が良好な発色が得られ、かつ情報の読み取り（発色させた数字や幾何学模様）の判別も良好であったことを意味し、○は8割以上の者が良好な発色が得られ、かつ情報の読み取り（発色させた数字や幾何学模様）の判別も良好であったことを意味する。△はモニター全員が情報の読み取りは可能であるが、やや不鮮明であり2割以上の者が数字や幾何学模様を読み間違えた（数字の場合で言えば、8を3と間違えるなど）ことを意味し、×は5割以上の者が情報の読み取りは不可能ないし読み間違いをしたことを意味する。
- 10
- 15

スクラッチ発色用インキによる印刷部分の削りカス評価については、スクラッチをていねいにできるモニター5人を選び、幾何学模様の部分およびその周囲を全面にスクラッチ発色してもらい評価した。結果を表6～表9に示す。

- 20 削り屑（削りカス）の評価結果をここで述べておく。表中、○が削りカスが発生しないことを意味し、×が削り屑が発生したことを意味する。スクラッチ発色の際、各実施例および比較例6～11については削りカスの発生は認められなかった。これに対し、比較例12については、削りカスが発生した。

25

評価3 （印刷部分の汚れ評価）

実施例 26～77 および比較例 6～12 で得られた不可視情報印刷シートの印刷部分どうしを接触させて上下で重ね、上のシートを 2 回往復させて擦った後、印刷面の発色汚れを以下の 4 段階で評価した。結果を表 6～表 9 に示す。◎は 9 割以上のモニターが発色汚れを認めなかったことを意味し、○は 8 割以上のモニターが発色汚れを認めなかったことを意味し、△は発色汚れを認めた者が 2 割以上だが、不可視情報の視認（読み取り）が 8 割以上の者にできなかったことを意味し、×は発色汚れが有り、2 割以上の者に不可視情報の読み取りが可能であったことを意味する。

10 評価 4 （印刷部分の耐熱性評価）

実施例 26～77 および比較例 6～12 で得られた不可視情報印刷シートの印刷部分を 100℃の熱スタンプに 5 秒間接触させた後、評価 1 と同じ内容のモニター評価を行なった。結果を表 6～表 9 に示す。表中の◎、○、△、×は評価 1 の評価基準と同様である。

15

評価 5 （印刷部分の耐筆圧性評価）

実施例 26～77 および比較例 6～12 で得られた不可視情報印刷シートの幾何学模様印刷部分の上にコピー用紙を乗せ、その上からボールペンで算用数字を筆記した。その後、不可視情報印刷シートの幾何学模様印刷部分中の算用数字の発色程度について、評価した。◎は 9 割以上が視認出来ず、○は 8 割以上、△は 6 割以上が視認できなかったことを意味し、×は 6 割未満しか視認できなかったことを意味する。結果を表 6～表 9 に示す。

25 評価 6 （印刷部分の耐光性評価）

実施例 26～77 および比較例 6～12 で得られた不可視情報印刷シ

トを日光の下に12時間さらした後、評価1と同じ内容のモニター評価を行なった。結果を表6～表9に示す。表中の◎、○、△、×は評価1の評価基準と同様である。

5 評価7 (印刷部分の耐水性評価)

実施例26～77、および比較例6～12で得られた不可視情報印刷シートを水に浸した後、自然乾燥し、評価1と同じ内容のモニター評価を行なった。結果を表6～表9に示す。表中の◎、○、△、×は評価1の評価基準と同様である。

【表 1 - 1】

表 1 - 1

	スクラッチ発色用インキ						支持体 (坪量 g/m <sup>2</sup> )	膜厚(μm)
	インキ製造 実施例	質料比(染料 / 顕色剤/ 顔 料)	インキベース	染料種 (注1)	顕色剤種 (注2)	顔料種 (注3)		
実施例26	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例27	実施例2	1/2/0	a+b	BL2	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例28	実施例3	1/2/0	a+b	CVL	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例29	実施例4	1/2/0	a+b	PSDV	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例30	実施例5	1/2/0	a+b	YK2	24	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例31	実施例6	1/2/0	a+b	YK2	44	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例32	実施例7	1/2/0	a+b	YK2	2000	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例33	実施例8	1/2/0	a+b	YK2	AW	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例34	実施例9	1/1/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例35	実施例10	1/3/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例36	実施例11	1/0.5/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例37	実施例12	1/5/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.6
実施例38	実施例13	1/2/1	a+b+c	YK2	D8	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
実施例39	実施例14	1/2/1	a+b+c	YK2	D8	軽炭カル	塗工紙(80)	0.6
実施例40	実施例15	1/2/1.5	ac+bc	YK2	D8	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
実施例41	実施例16	1/2/1.5	ac+bc	BL2	D8	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
実施例42	実施例17	1/2/1.5	ac+bc	CVL	D8	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
実施例43	実施例18	1/2/1.5	ac+bc	YK2	D8	水アルミ + 軽炭カル	塗工紙(80)	0.6
実施例44	実施例19	1/2/1.5	ac+bc	BL2	D8	水アルミ + 軽炭カル	塗工紙(80)	0.6
実施例45	実施例20	1/2/1.5	ac+bc	CVL	D8	水アルミ + 軽炭カル	塗工紙(80)	0.6
実施例46	実施例21	1/2/1.5	ac+bc	YK2	24	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
実施例47	実施例22	1/2/1.5	ac+bc	YK2	44	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
実施例48	実施例23	1/2/1.5	ac+bc	YK2	D8	水アルミ + 軽炭カル	塗工紙(80)	0.6
実施例49	実施例24	1/2/1.5	ac+bc	YK2	24	水アルミ + 軽炭カル	塗工紙(80)	0.6
実施例50	実施例25	1/2/1.5	ac+bc	YK2	44	水アルミ + 軽炭カル	塗工紙(80)	0.6

(注1)

- YK2 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
- BL2 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン
- CVL クリスタルバイオレットラクトン
- PSDV 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

(注2)

- D8 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン
- 24 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
- 44 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
- 2000 4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン
- AW 1,1-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)シクロヘキサソ

(注3)

- 水アルミ 水酸化アルミニウム
- 軽炭カル 軽質炭酸カルシウム

【表 1 - 2】

表1-2

		スクラッチ発色用インキ					支持体(坪量g/m <sup>2</sup> )	膜厚(μm)
実施例	インキ製造実施例等	質料比(染料/顕色剤/顔料)	インキベース	染料種(注1)	顕色剤種(注2)	顔料種(注3)		
実施例51	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.3
実施例52	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.4
実施例53	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.5
実施例54	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	0.8
実施例55	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	1.0
実施例56	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	1.2
実施例57	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	1.4
実施例58	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	1.6
実施例59	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	1.8
実施例60	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(80)	2.0
実施例61	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(30)	0.6
実施例62	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(40)	0.6
実施例63	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(50)	0.6
実施例64	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(100)	0.6
実施例65	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(120)	0.6
実施例66	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(150)	0.6
実施例67	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(170)	0.6
実施例68	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(200)	0.6
実施例69	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(250)	0.6
実施例70	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	塗工紙(300)	0.6
実施例71	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	上質紙(50)	0.6
実施例72	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	上質紙(100)	0.6
実施例73	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	中質紙(100)	0.6
実施例74	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	白色PET(100)	0.6
実施例75	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	発泡PET(100)	0.6
実施例76	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	ポリプロピレン合成紙(80)	0.6
実施例77	実施例1	1/2/0	a+b	YK2	D8	無し	ポリエチレン樹脂被覆紙(200)	0.6
比較例6	比較例1	1/0/0.5	a+c	YK2	無し	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
比較例7	比較例2	1/0/0.5	a+c	BL2	無し	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
比較例8	比較例3	1/0/0.5	a+c	CVL	無し	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
比較例9	比較例4	1/0/0.5	a+c	PSDV	無し	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
比較例10	比較例5	0/1/0.5	b+c	無し	D8	水アルミ	塗工紙(80)	0.6
比較例11	感圧セルフ							
比較例12	隠蔽							

(注1)

YK2 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

BL2 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

CVL クリスタルバイオレットラクトン

PSDV 3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

(注2)

D8 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン

(注3)

水アルミ 水酸化アルミニウム

【表 2】

表2

試料	評価1						
	不可視性	支持体の 60度鏡面 光沢度 (%)	印刷部分 の60度鏡 面光沢度 (%)	60度鏡面 光沢度の 比(%)	支持体の7 5度鏡面光 沢度(%)	印刷部分 の75度鏡 面光沢度 (%)	75度鏡面 光沢度の 比(%)
実施例26	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例27	○	6.4	4.4	68.8	18.4	8.3	45.1
実施例28	○	6.4	4.6	71.9	18.4	8.6	46.7
実施例29	○	6.4	4.2	65.6	18.4	8.1	44.0
実施例30	○	6.4	4.9	76.6	18.4	8.9	48.4
実施例31	○	6.4	5.1	79.7	18.4	9.2	50.0
実施例32	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例33	○	6.4	4.7	73.4	18.4	8.6	46.7
実施例34	○	6.4	4.4	68.8	18.4	8.5	46.2
実施例35	○	6.4	4.4	68.8	18.4	8.6	46.7
実施例36	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例37	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例38	◎	6.4	8.0	125.0	18.4	18.3	99.5
実施例39	◎	6.4	8.5	132.8	18.4	16.4	89.1
実施例40	◎	6.4	8.9	139.1	18.4	18.9	102.7
実施例41	◎	6.4	8.7	135.9	18.4	18.2	98.9
実施例42	◎	6.4	8.8	137.5	18.4	18.6	101.1
実施例43	◎	6.4	8.4	131.3	18.4	17.1	92.9
実施例44	◎	6.4	8.1	126.6	18.4	16.8	91.3
実施例45	◎	6.4	8.3	129.7	18.4	17.0	92.4
実施例46	◎	6.4	8.3	129.7	18.4	17.1	92.9
実施例47	◎	6.4	8.5	132.8	18.4	17.4	94.6
実施例48	◎	6.4	8.5	132.8	18.4	17.6	95.7
実施例49	◎	6.4	8.6	134.4	18.4	18.0	97.8
実施例50	◎	6.4	8.8	137.5	18.4	18.5	100.5
比較例6	◎	6.4	9.1	142.2	18.4	19.1	103.8
比較例7	◎	6.4	9.0	140.6	18.4	18.9	102.7
比較例8	◎	6.4	8.9	139.1	18.4	18.8	102.2
比較例9	◎	6.4	9.0	140.6	18.4	19.0	103.3
比較例10	◎	6.4	8.5	132.8	18.4	17.7	96.2
比較例11	△	6.4	3.8	59.4	18.4	6.6	35.9
比較例12	◎	測定せず。					

【表 3】

表3

試料	評価1						
	不可視性	支持体の60度鏡面光沢度 (%)	印刷部分の60度鏡面光沢度 (%)	60度鏡面光沢度の比 (%)	支持体の75度鏡面光沢度 (%)	印刷部分の75度鏡面光沢度 (%)	75度鏡面光沢度の比 (%)
実施例26	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例51	◎	6.4	5.0	78.1	18.4	9.1	49.5
実施例52	◎	6.4	5.1	79.7	18.4	9.1	49.5
実施例53	◎	6.4	5.0	78.1	18.4	9.0	48.9
実施例54	○	6.4	4.7	73.4	18.4	8.7	47.3
実施例55	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例56	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例57	○	6.4	4.9	76.6	18.4	9.0	48.9
実施例58	○	6.4	5.0	78.1	18.4	9.2	50.0
実施例59	○	6.4	5.0	78.1	18.4	9.2	50.0
実施例60	○	6.4	5.0	78.1	18.4	9.2	50.0
比較例11	△	6.4	3.8	59.4	18.4	6.6	35.9
比較例12	◎	測定せず。					

【表 4】

表4

試料	評価1						
	不可視性	支持体の60度鏡面光沢度 (%)	印刷部分の60度鏡面光沢度 (%)	60度鏡面光沢度の比 (%)	支持体の75度鏡面光沢度 (%)	印刷部分の75度鏡面光沢度 (%)	75度鏡面光沢度の比 (%)
実施例26	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例61	◎	6.2	4.7	75.8	18.0	8.6	47.8
実施例62	◎	6.3	4.7	74.6	18.2	8.7	47.8
実施例63	◎	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	48.4
実施例64	○	6.4	4.8	75.0	18.5	9.0	48.6
実施例65	○	6.4	4.8	75.0	18.5	9.0	48.6
実施例66	○	6.5	4.9	75.4	18.6	9.2	49.5
実施例67	○	6.5	4.9	75.4	18.6	9.3	50.0
実施例68	○	6.5	4.9	75.4	18.7	9.5	50.8
実施例69	○	6.5	4.9	75.4	18.7	9.5	50.8
実施例70	○	6.5	4.9	75.4	18.7	9.5	50.8
比較例11	△	6.4	3.8	59.4	18.4	6.6	35.9
比較例12	◎	測定せず。					

【表 5】

表 5

試料	評価1						
	不可視性	支持体の60度鏡面光沢度(%)	印刷部分の60度鏡面光沢度(%)	60度鏡面光沢度の比(%)	支持体の75度鏡面光沢度(%)	印刷部分の75度鏡面光沢度(%)	75度鏡面光沢度の比(%)
実施例26	○	6.4	4.8	75.0	18.4	8.8	47.8
実施例71	○	3.0	4.0	133.3	11.5	7.0	60.9
実施例72	○	3.6	4.4	122.2	12.8	7.7	60.1
実施例73	○	2.8	4.2	150.0	10.1	7.3	72.3
実施例74	○	測定せず	測定せず		測定せず	測定せず	
実施例75	○	測定せず	測定せず		測定せず	測定せず	
実施例76	○	測定せず	測定せず		測定せず	測定せず	
実施例77	○	測定せず	測定せず		測定せず	測定せず	
比較例11	△	6.4	3.8	59.4	18.4	6.6	35.9
比較例12	◎	測定せず。					

【表 6】

表 6

試料	評価1	評価2					評価3	評価4	評価5	評価6	評価7
	不可視性	爪感度	爪濃度	硬貨感度	硬貨濃度	削りカス	汚れ	耐熱	耐筆圧	耐光	耐水
実施例26	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例27	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例28	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例29	○	◎	◎	◎	◎	○	△	△	○	△	△
実施例30	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例31	○	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○
実施例32	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例33	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例34	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例35	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○
実施例36	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例37	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例38	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例40	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例41	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例42	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例43	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例44	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例45	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例46	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例47	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例48	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例49	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例50	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例6	◎	x	x	x	x	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例7	◎	x	x	x	x	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例8	◎	x	x	x	x	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例9	◎	x	x	x	x	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例10	◎	x	x	x	x	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例11	△	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x
比較例12	◎	○	◎	○	◎	x	◎	◎	◎	◎	◎

【表 7】

表7

試料	評価1	評価2					評価3	評価4	評価5	評価6	評価7
	不可視性	爪感度	爪濃度	硬貨感度	硬貨濃度	削りカス	汚れ	耐熱	耐筆圧	耐光	耐水
実施例26	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例51	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例52	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例53	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例54	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例55	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例56	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例57	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例58	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例59	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
実施例60	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
比較例11	△	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
比較例12	◎	○	◎	○	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎

【表 8】

表8

試料	評価1	評価2					評価3	評価4	評価5	評価6	評価7
	不可視性	爪感度	爪濃度	硬貨感度	硬貨濃度	削りカス	汚れ	耐熱	耐筆圧	耐光	耐水
実施例26	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例61	○	○	◎	○	◎	○	△	○	○	○	○
実施例62	○	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○
実施例63	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例64	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例65	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例66	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例67	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例68	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例69	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例70	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
比較例11	△	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
比較例12	◎	○	◎	○	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎

【表 9】

表9

試料	評価1	評価2					評価3	評価4	評価5	評価6	評価7
	不可視性	爪感度	爪濃度	硬貨感度	硬貨濃度	削りカス	汚れ	耐熱	耐筆圧	耐光	耐水
実施例26	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例71	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△
実施例72	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	△
実施例73	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	△	△
実施例74	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例75	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例76	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○
実施例77	○	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○	○	○
比較例11	△	○	○	○	○	○	x	x	x	x	x
比較例12	◎	○	◎	○	◎	x	◎	◎	◎	◎	◎

5 以上の表 2～9 より実施例 26～77 の不可視情報印刷シートが実用的水準（モニター評価△以上）にあった。以下、個々の評価項目について述べる。

10 不可視性については、各実施例が良好であるのに対し、比較例 11 は劣っていた。対応する物性である 60 度鏡面光沢度比は、各実施例が 65% 以上であるのに対し、比較例 11 は 60% 未満であった。75 度鏡面光沢度比は、各実施例が 44% 以上であるのに対し、比較例 11 は 36% 未満であった。

不可視性に関係する要素としては、顔料は配合されている方が無い場合よりより良好な不可視性が得られた。膜厚は上記実施例の範囲（0.3 μm～2.0 μm）では良好な結果が得られた。

15 次に、発色感度と発色濃度について述べる。爪感度と硬貨感度、爪濃度と硬貨濃度はほぼ相関していたので、以下、爪での結果を元に述べる。

爪感度は各実施例でいずれも良好であった。爪濃度もやはり良好であった。なお、比較例 6～10 は元々、発色に必要な成分のいずれかが抜けている事もあり、感度、濃度とも×となった。

20 次に汚れ、耐熱性、耐筆圧性、耐光性、耐水性について述べる。

各実施例はいずれの評価も全般に良好であったが、比較例 11 は発色な

いし、塗布した層がくずれること（評価7の耐水性の結果等）により情報が可視化されてしまった。なお、評価には記載していないが、耐熱性の場合、支持体が耐熱性のもの（上質紙、中質紙、塗工紙、白色PETフィルム、発泡PETフィルム）なら、110℃での熱スタンプでも各実施例とも不可視性はなお良好であった。

次に上記結果より本発明の不可視情報印刷シートの特徴を更に引き出す試みを行った。結果を以下の実施例で述べる。

（実施例78～82）

- 10 下記に示したスクラッチ発色用インキをそれぞれ用い不可視情報を奇数の1ケタの数字のみを実施例26と同じ要領で塗工紙上に印刷し、更に比較例1～5のダミーインキをそれぞれ用いて、比較例6と同様の要領で、1ケタの偶数の数字を上記と同じ塗工紙上に印刷し実施例78～82)の不可視情報印刷シートを得た。
- 15 実施例78～82にそれぞれ用いたスクラッチ発色用インキの実施例番号およびダミーインキの比較例番号を示す。

	実施例	スクラッチ発色用インキ	ダミーインキ
	実施例78	実施例1	比較例1
	実施例79	実施例2	比較例2
20	実施例80	実施例3	比較例3
	実施例81	実施例4	比較例4
	実施例82	実施例5	比較例5

（実施例78～82の評価）

- 25 得られた各不可視情報印刷シートにおいて、評価1～7までの評価を行った。いずれも、おおむね、実施例26の評価と同等であったが、耐光

性については、実施例 78～82 のものは実施例 26 に比べ、格段に優れた結果となった。耐光性試験後、実施例 78～82 の不可視情報が奇数の 1 ケタの数字であることに気がついたモニターは居なかった。

5 (実施例 83)

実施例 26 における不可視情報印刷シートの不可視情報を 1 ケタの数字のみとし、それに更に、実施例 4 のスクラッチ発色用インキを用いて、実施例 29 と同様の要領で、1 ケタの偶数の数字を同じ塗工紙上に印刷して不可視情報印刷シートを得た。

10

(実施例 84)

実施例 28 における不可視情報印刷シートの不可視情報を 1 ケタの数字のみとし、それに更に、実施例 4 のスクラッチ発色用インキを用いて、実施例 29 と同様の要領で、1 ケタの偶数の数字を同じ塗工紙上に印刷して

15 不可視情報印刷シートを得た。

(実施例 85)

実施例 26 における不可視情報印刷シートの不可視情報を 1 ケタの数字のみとし、それに更に、実施例 4 のスクラッチ発色用インキを用いて、実施例 29 と同様の要領で、1 ケタの偶数の数字を同じ塗工紙上に印刷し、  
20 これに更に実施例 3 のスクラッチ発色用インキを用いて、幾何学模様（三角、四角、丸）を実施例 28 と同じ要領で同じ塗工紙上に印刷して不可視情報印刷シートを得た。

25 (実施例 83～85 の評価)

得られた各不可視情報印刷シートにおいて、評価 1～7 までの評価を行

なった。良好な結果に変わりはないが、スクラッチして得られる色が実施例 8 3 では、無彩色と赤（正確には橙ないし赤橙）の 2 通り、実施例 8 4 では青と赤（正確には橙ないし赤橙）の 2 通りであり、いずれもモニターには好評であった。

- 5 実施例 8 5 では、3 色が得られ、更に好評であった。また、色の識別も容易であった。

（実施例 8 6）

- 10 インキベース（a-1）100 質量部を、インキベース（a-1）50 質量部とインキベース（a-2）50 質量部の混合物 100 質量部に替えた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。

（実施例 8 7）

- 15 インキベース（b-1）200 質量部を、インキベース（b-2）100 質量部とインキベース（b-3）10 質量部の混合物 200 質量部に替えた以外は実施例 1 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。

（実施例 8 8）

- 20 実施例 1 で用いたスクラッチ発色用インキを実施例 8 6 のスクラッチ発色用インキに替えた以外は実施例 2 6 と同様にして不可視情報印刷シートを得た。

（実施例 8 9）

- 25 実施例 1 で用いたスクラッチ発色用インキを実施例 8 7 のスクラッチ発色用インキに替えた以外は実施例 2 6 と同様にして不可視情報印刷シートを得た。

(実施例 88～89 の評価)

得られた各不可視情報印刷シートにおいて、評価 1～7 までの評価を行った。いずれも実施例 26 と同等の結果を得た。

- 5 次に染料前駆体としてアザフタリド系化合物を用いた具体例について、まず、各インキベースの調製例から述べる。上記各インキベースとはそれぞれ別に調製したため、以下の各インキベースには番号末尾に z の文字を付け、区別する。

10 (インキベース (a-1 z) の調製)

- 上記ワニスベース 50 質量部、染料前駆体である 3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド 30 質量部、スピンドル油 5 質量部を 3 本ロールミルで、染料前駆体の平均粒径が 2.0  $\mu\text{m}$  になるまで練肉し、  
15 さらに上記ワニスベース 10 質量部、スピンドル油 5 質量部を添加することによってインキベース (a-1 z) を調製した。

(インキベース (a-2 z) の調製)

- 染料前駆体として、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフ  
20 タリド 30 質量部に替えて、クリスタルバイオレットラクトン 30 質量部を用いた以外は、インキベース (a-1 z) の調製と同様にしてインキベース (a-2 z) を調製した。

25 (インキベース (b-1 z) の調製)

上記ワニスベース 50 質量部、顔色剤である 4-ヒドロキシ-4'-イ

ソプロポキシジフェニルスルホン 30 質量部、スピンドル油 5 質量部を 3 本ロールミルで、顔色剤の平均粒径が 2.0  $\mu\text{m}$  になるまで練肉し、さらに上記ワニスベース 10 質量部、スピンドル油 5 質量部を添加することによってインキベース (b-1 z) を調製した。

5

(インキベース (b-2 z) の調製)

顔色剤として、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 30 質量部に替えて、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン 30 質量部を用いた以外はインキベース (b-1 z) の調製と同様にしてインキベース (b-2 z) を調製した。

10

(実施例 90)

インキベース (a-1 z) 100 質量部、インキベース (b-1 z) 300 質量部を混合し、ドライヤー(ナフテン酸マンガ)を上記インキベース合計量の 0.2 質量% 添加するとともに、スピンドル油 10 質量部を添加し、十分攪拌して均質化することによって、スクラッチ発色用インキを得た。インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子数は 100 個、インキ中に含有される固体粒子の平均粒径は 2.0  $\mu\text{m}$  であった。なお、得られたスクラッチ発色用インキの酸価を実施例 1 と同様にして測定したところ、7 mg KOH/g であった。

15

20

(実施例 91)

インキベース (b-1 z) 300 質量部に替えて、インキベース (b-2 z) 300 質量部を用いた以外は実施例 90 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た (インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子数 100 個)。

25

## (実施例 9 2)

インキベース (a-1 z) の使用量を 70 質量部、インキベース (b-1 z) の使用量を 330 質量部とした以外は実施例 9 0 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た (インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$ m 以上の粗大粒子数 100 個)。

## (実施例 9 3)

インキベース (a-1 z) の使用量を 40 質量部、インキベース (b-1 z) の使用量を 360 質量部とした以外は実施例 9 0 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た (インキ 1 g あたりの粒径 30  $\mu$ m 以上の粗大粒子数 100 個。) であった。

## (参考例 1)

インキベース (a-1 z) 100 質量部に替えて、インキベース (a-2 z) 100 質量部を用いた以外は実施例 9 0 と同様にして、スクラッチ発色用インキを得た。

## (実施例 9 4)

(不可視情報印刷シートの作製)

坪量 135 g/m<sup>2</sup> の上質紙に実施例 9 0 で得たスクラッチ発色用インキを用い、インキ膜厚が 0.4  $\mu$ m になるように 0 から 9 までの 1 ケタの算用数字 (網点率 50% で網点印刷) および三角、四角、丸の幾何学模様 (三角、四角、丸の模様内部も網点率 30% で網点印刷。) をオフセット印刷し、不可視情報印刷シートを得た。

(実施例 9 5 ~ 9 7)

実施例 9 0 で得たスクラッチ発色用インキに替えて、実施例 9 1 ~ 実施例 9 3 までのスクラッチ発色用インキをそれぞれ用いた以外は、実施例 9 4 と同様にして、実施例 9 5 ~ 実施例 9 7 の不可視情報印刷シートを得た。用いたスクラッチ発色用インキの実施例番号と不可視情報印刷シートの実施例番号との対応は次の通り。

	スクラッチ発色用インキ	不可視情報印刷シート
	実施例 9 0	実施例 9 4
	実施例 9 1	実施例 9 5
	実施例 9 2	実施例 9 6
10	実施例 9 3	実施例 9 7

(参考例 2)

実施例 9 0 で得たスクラッチ発色用インキに替えて、参考例 1 で得たスクラッチ発色用インキを用いた以外は、実施例 9 4 と同様にして、参考例 15 2 の不可視情報印刷シートを得た。

以下の各評価には、上記評価 1 乃至 7 と同様のものもあるが、それらの対象とは別個に評価したので改めてすべて述べる。

評価 8 (印刷部分の不可視性評価)

20 実施例 9 4 ~ 9 7 および参考例 2 で得られた不可視情報印刷シートの目視観察により、不可視性を以下の 4 段階で評価した。

なお、この評価を含め、評価 9 の削りカス評価を除く以下のモニター評価は、視力や注意力が良好で既存の隠蔽型スクラッチカードの扱いにも慣れている年齢 20 代のモニター 20 人による評価結果である。評価 8 での 25 基準を示す。視認のためには、斜めに見たり、透かして見たりしてもよしとした。

◎：印刷された数字を9割以上が視認できなかった。

○：印刷された数字を8割以上が視認できなかった。

△：印刷された数字を6割以上が視認できなかった。

×：印刷された数字を視認出来なかった者が6割未満。

- 5 なお、視認出来た者はわずかな光学濃度、光沢、凹凸等の差異を総合して読み取っている模様であった。この試験においては、実施例94～97および参考例2のいずれも◎の結果となって差が出なかった。

#### 評価9 (印刷部分の発色感度および発色濃度評価)

- 10 実施例94～97および参考例2で得られた不可視情報印刷シートの印刷部分を爪で擦り、発色感度および発色濃度を評価した。また、100円硬貨を用いて擦り、爪の場合と同様に評価した。爪と100円硬貨での評価結果は同様であったので、以下、100円硬貨の結果より述べる。実施例94～97および参考例2はいずれも発色感度良好、削りカス良好であり、差が出たのは発色濃度のみであったが、ここではまず評価基準を示す。
- 15 差の出た結果は他の評価とまとめて後で述べる。

#### 発色感度

◎：9割以上のモニターが軽い力で発色させ得た。

○：8割以上のモニターが軽い力で発色させ得た。

- 20 △：軽い力で発色させたモニター数が5割以上8割未満であった。

×：5割を超える者が発色させられなかった。

#### 発色濃度

◎：9割以上の者が鮮明に発色させ、かつ全員が数字の読み取りも可能であった。

- 25 ○：8割以上の者が鮮明に発色させ、かつ全員が数字読み取りも可能であった。

△：鮮明に発色させた者が8割未満であるが、9割以上が数字読取り可能であった。

×：鮮明に発色させた者は8割未満であるが、1割を超える者が数字読取り不可能。

5 削りカス評価

スクラッチをていねいにできるモニター5人を選び、幾何学模様の部分およびその周囲を全面にスクラッチ発色してもらい評価した。実施例94～97および参考例2のいずれも削りカスが発生せず差がつかなかった。

10 評価10 (印刷部分の汚れ評価)

実施例94～97および参考例2で得られた不可視情報印刷シートの印刷部分どうしを接触させて上下で重ね、上のシートを2回往復させて擦った後、印刷面の発色汚れを4段階で評価8同様の基準で評価した。結果はそれぞれ評価8同様に差がつかなかった。

15

評価11 (印刷部分の耐熱性評価)

実施例94～97および参考例2で得られた不可視情報印刷シートの印刷部分を100℃の熱スタンプに5秒間接触させた後、評価8と同じ内容のモニター評価を行なった。実施例94～97および参考例2のいずれもそれぞれ上記評価8同様の結果となり差がつかなかった。

20

評価12 (印刷部分の耐筆圧性評価)

実施例94～97および参考例2で得られた不可視情報印刷シートの幾何学模様印刷部分の上にコピー用紙を乗せ、その上からボールペンで算用数字を筆記した。その後、不可視情報印刷シートの幾何学模様印刷部分中

25

での算用数字の発色程度について、評価した。実施例94～97および参

考例 2 のいずれも筆記による発色は認められず差がつかなかった。

評価 1 3 (印刷部分の耐光性評価)

5 実施例 9 4 ~ 9 7 および参考例 2 で得られた不可視情報印刷シートを日光の下に通算 2 4 時間さらした後、評価 8 及び評価 9 と同じ内容のモニター評価を同様の基準で行なった。

評価 1 4 (印刷部分の耐水性評価)

10 実施例 9 4 ~ 9 7 および参考例 2 で得られた不可視情報印刷シートを水に浸した後、自然乾燥し、評価 8 と同じ内容のモニター評価を行なった。結果に差がつかなかった。

15 以上をまとめると、評価結果に差がついたのは、評価 9 における発色感度及び、評価 1 3 の耐光性試験後の不可視性、発色濃度のみであり、その他の評価結果はきびしい試験条件設定と評価基準にもかかわらず実施例 9 4 ~ 9 7 および参考例 2 のいずれも優秀であった。

差がついた評価項目について以下、結果を挙げる。

	試料	評価 9 (発色濃度)	評価 1 3 (不可視性)	評価 1 3 (発色濃度)
20	実施例 9 4	◎	◎	◎
	実施例 9 5	◎	○	◎
	実施例 9 6	◎	◎	◎
	実施例 9 7	◎	◎	◎
	参考例 2	○	△	△

25 以上より、実施例 9 4 ~ 9 7 の不可視情報印刷シートは、実用上必要な各試験において優秀であり、特に耐光性に優れていることがわかった。そ

ここで、更に、実施例 9 4～9 7 および参考例 2 で得られた不可視情報印刷シートの数字印刷部分をスクラッチ発色させたものを評価 1 4 と同様の条件の下においてから発色濃度を比較した。すると、各実施例が◎を維持したのに対し、参考例 2 は△となった。なお、暗所保管の場合は、実施例 9 4～9 7 および参考例 2 で得られた不可視情報印刷シートの数字印刷部分のいずれも室温であれば 1 週間経過しても変化は見られなかった。

実施例 9 4～9 7 の各実施例共、特に耐光性対策（紫外線吸収剤や酸化防止剤等）をしていないにもかかわらず、上記の結果が出たことは意外であり、また、その程度が顕著であったことは更に意外な事であった。例えば、不可視性は印刷部のわずかな劣化によっても損なわれることから上記結果が顕著であると言える。

上記実施例 9 4～9 7 および参考例 2 の評価結果は、使用状況への適応力の差を示す。スクラッチ発色させるユーザーがスクラッチ操作の前後に長時間、不可視情報印刷シートを光の当たる所に放置しても実施例 9 4～9 7 の不可視情報印刷シートは耐えられる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、不可視情報印刷部分が通常の取り扱い時の擦れでは発色しにくいにもかかわらず、爪で擦ることで不可視情報の可視化が容易に行え、発色濃度が高く、不可視情報を可視化する際に削りカスの発生が無く、不可視情報を印刷した部分をスクラッチ発色せずに視認することが極めて困難なスクラッチ発色用インキおよびそれを用いた不可視情報印刷シートを提供することができる。

本発明の活用例として、特別の用具（硬貨等）を用いることなく、不可視情報の可視化が可能であり、使用者の手を汚すことがなく、遊び、ゲーム、教育、抽選券、金券、くじ等に本発明のシートは広く用いられる。ま

た、一般の印刷物や物品が真正品かどうかを機器を用いずスクラッチにより識別するため、本発明のスクラッチ発色用インキをそれら真正品またはその包装に印刷しておく用い方もある。

5 また、本発明のシートは使用時、指先を使うものであることから、各種の派生用途も期待出来る。例えば、幼児教育用や高齢者の認知症予防／進行防止用、指先の運動機能回復訓練（リハビリ）といった分野での教材やリハビリ材料等にも好適である。使用者が発色して得られる情報に注目し、退屈や苦痛を感じず、やる気が持続する利点は大きい。

10 更に、削り屑（削りカス）の発生も無いので用いる場所も、特に乗り物（飛行機、車、列車、バス、船舶など居室を有する交通機関）、オフィス、金融機関、公共施設、家庭、店内等の室内での用途にも有効である。清掃や空調メンテナンスの手間が省ける。

15 なお、本発明のスクラッチ発色用インキを用いた印刷物は、光沢等の外観が通常のオフセット印刷用インキを用いた印刷物同様であるので、各種印刷物と併用したり、印刷物や印刷用紙等に本発明のスクラッチ発色用インキを印刷して本発明の不可視情報印刷シートとしてもよい。

## 請求の範囲

1. 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顔色剤およびワニスを含み、内在する固体粒子成分の平均粒径が $0.3 \sim 25 \mu\text{m}$ であることを特徴とするスクラッチ発色用インキ。
2. さらに顔料を含む請求項1に記載のスクラッチ発色用インキ。
3. 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体と電子受容性顔色剤の含有質量比が $1 : 0.5 \sim 1 : 5$ である請求項1または請求項2に記載のスクラッチ発色用インキ。
- 10 4. 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体がキサンテン系顔色剤を含み、電子受容性化合物がジフェニルスルホン系化合物を含むものである請求項1～3のいずれかに記載のスクラッチ発色用インキ。
5. 電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体、電子受容性顔色剤及びワニスを含み、該電子供与性の無色もしくは淡色の染料前駆体としてアザフタリド化合物を含むことを特徴とするスクラッチ発色用インキ。
- 15 6. 電子受容性顔色剤がジフェニルスルホン系化合物を含むものである請求項5に記載のスクラッチ発色用インキ。
7. 請求項1～6のいずれかに記載のスクラッチ発色用インキによって不可視情報が支持体上に印刷されてなることを特徴とする不可視情報印刷シート。
- 20 8. 不可視情報がインキ膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ 以下で印刷されてなる請求項7に記載の不可視情報印刷シート。
9. 支持体表面における非印刷部分の光沢度に対する印刷部分の光沢度の比がJIS-K5701-1による60度鏡面光沢度の比で $65\% \sim 150\%$ である請求項7または請求項8に記載の不可視情報印刷シート。
- 25 10. 支持体表面における非印刷部分の光沢度に対する印刷部分の光沢度

の比が J I S - K 5 7 0 1 - 1 による 7 5 度鏡面光沢度の比で 4 4 % ~ 1 0 5 % である請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の不可視情報印刷シート。

1 1 . 不可視情報がオフセット印刷により印刷されてなる請求項 7 ~ 1 0 のいずれかに記載の不可視情報印刷シート。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2007/075047

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09D11/00(2006.01) i, B41M3/00(2006.01) i, B42D15/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09D11/00-11/20, B41M3/00, B42D15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-199887 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 03 August, 2006 (03.08.06), Claims; Par. Nos. [0024] to [0040]; examples (Family: none)	1-4, 7-11 5, 6
Y	Kinosei Ink no Oyo Gijutsu, popular edition, Kabushiki Kaisha CMC Shuppan, 27 January, 2003 (27.01.03), page 97	5, 6
E, X	JP 2008-24838 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 February, 2008 (07.02.08), Claims; Par. Nos. [0011] to [0044]; examples (Family: none)	1-4, 7-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 February, 2008 (27.02.08)	Date of mailing of the international search report 11 March, 2008 (11.03.08)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/075047

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-58230 A (Seiji KAWASHIMA), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 8-150796 A (Lintec Corp.), 11 June, 1996 (11.06.96), Claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 10-16386 A (Toppan Forms Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims; examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41M3/00(2006.01)i, B42D15/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09D11/00-11/20, B41M3/00, B42D15/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2006-199887 A (三菱製紙株式会社) 2006.08.03, 【特許請求の範囲】、【0024】 - 【0040】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-4, 7-11 5, 6
Y	機能性インキの応用技術, 普及版, 株式会社 シーエムシー出版, 2003.01.27, p.97	5, 6
E, X	JP 2008-24838 A (三菱製紙株式会社) 2008.02.07, 【特許請求の範囲】、【0011】 - 【0044】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-4, 7-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 27.02.2008	国際調査報告の発送日 11.03.2008
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 菅原 洋平	4V	3133
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-58230 A (川嶋 清治) 1996.03.05, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 8-150796 A (リンテック株式会社) 1996.06.11, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 10-16386 A (トッパン・フォームズ株式会社) 1998.01.20, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-11